APR 30 1935

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BORN-Cambridge, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Warschau, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, DONNAN-London, DRUCKER-Upsala, EBERT-Karlsruhe, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FRANCK-Kopenhagen, FREUNDLICH-London, FRUMKIN-Moskau, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Zürich, HANTZSCH-Dresden, HENRI-Lüttich, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Kopenhagen, HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Danzig, KRÜGER-Greifswald, KUHN-Karlsruhe, LADENBURG-Princeton, LANDÉ-Columbus, LANGE-Erlangen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Oxford, LUTHER-Dresden, MARK-Wien, MECKE-Heidelberg, MEITNER-Berlin, MEYER-Genf, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, J. UND W. NODDACK-Berlin, PANETH-London, POLANYI-Manchester, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHEIBE-München, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SIMON-Oxford, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Pittsburgh, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Göttingen, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen, UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

28. BAND, HEFT 4

MIT 34 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1935 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Z. physik. Chem. (B)

Ausgegeben April 1935

Printed in Germany

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM 26.80

Inhalt.

Seite

Edgar Fajans, Zur Kenntnis der Wasserstoffkatalysen an Nickel. Teil I: Vergleich der Umwandlungsgeschwindigkeit von Parawasserstoff mit der Reaktionsgeschwindigkeit $H_2 + D_2 = 2HD$ an Nickeloberflächen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 12. 34) 239

Edgar Fajans, Zur Kenntnis der Wasserstoffkatalysen an Nickel. Teil II: Sinterungsversuche. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 12. 34) 252

H. Sachsse und *E. Bartholomé*, Das Ultrarotspektrum, die Normalschwingungen und die intramolekularen Kräfte bei SeF_6 und TeF_6. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 13. 2. 35) 257

Christian Henninga, Assoziation und Molekularpolarisation. (Mit 13 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 2. 35) 267

O. Grabowsky und *W. Herold*, Optische Untersuchungen am System Aldehyd—Alkohol in indifferenten Lösungsmitteln. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 2. 35) 290

J. A. Christiansen, Einige Bemerkungen zur Anwendung der Bodenstein-schen Methode der stationären Konzentrationen der Zwischenstoffe in der Reaktionskinetik. (Eingegangen am 12. 2. 35) 303

Erich Schneider, Der Prozeß der Auslöschung der Fluoreszenz von Flüssigkeiten durch Halogenionen. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 14. 2. 35) 311

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

E. Roth und *G. Schay*, Hochverdünnte Flammen von Kalium- und Joddampf. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 2. 35.)

J. Berger und *G. Schay*, Hochverdünnte Flammen von Kalium- und Sublimatdampf. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 2. 35.)

O. Blüh und *J. Kroczek*, Bemerkung zu unserer Abhandlung über die Dielektrizitätskonstanten amphoter Elektrolytlösungen. II. (Eingegangen am 21. 2. 35.)

K. W. F. Kohlrausch, Studien zum Raman-Effekt Nr. 41. Der Übergang der Schwingungsspektren von XY_4 nach XZ_4. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 24. 2. 35.)

Karl Löbberg, Über die *C*-Modifikation der Sesquioxyde von Neodym und Lanthan. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 25. 2. 35.)

Walter Rüdorff und *Ulrich Hofmann*, Kristallstruktur von Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Hexakarbonyl. (Mit 14 Figuren im Text.) (Eingegangen am 26. 2. 35.)

Eduard Hertel und *Herbord von Holt*, Austauschreaktionen zwischen fein verteilten kristallinen Phasen und Gasen. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 2. 35.)

E. Cremer, Kinetik der heterogenen Ortho-Para-Wasserstoffumwandlung an festem Sauerstoff. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 28. 2. 35.)

Zur Kenntnis der Wasserstoffkatalysen an Nickel.

Teil I:

Vergleich der Umwandlungsgeschwindigkeit von Parawasserstoff mit der Reaktionsgeschwindigkeit $H_2 + D_2 = 2\,HD$ an Nickeloberflächen[1]).

Von

Edgar Fajans.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut Frankfurt a. M.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 12. 34.)

1. Es wird nachgewiesen, dass eine Änderung der Gastemperatur bei konstanter Katalysatortemperatur die Reaktionsgeschwindigkeit der Parawasserstoffumwandlung nur in dem Masse beeinflusst, wie die Stosszahl verändert wird.

2. Der Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Parawasserstoffumwandlung und der Reaktion $H_2 + D_2 = 2\,HD$ an Nickeloberflächen ergibt eine um etwa 1410 cal grössere Aktivierungswärme der Deuteriumreaktion.

3. Die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Parawasserstoffumwandlung zeigt eine Ordnung von etwa 0·6; die Deuteriumreaktion eine nahezu gleiche Ordnung von etwa 0·75.

4. Das Geschwindigkeitsverhältnis von Parawasserstoffumwandlung zur Deuteriumreaktion ist bei weitgehend verschiedenen Aktivitäten des Katalysators bei 14° C angenähert konstant und beträgt etwa 3:1.

5. Aus 3. und 4. darf man schliessen, dass beide Reaktionen nach dem gleichen Mechanismus verlaufen.

6. Es wird angenommen, dass die Reaktionen über den atomaren Zustand führen. Da das D_2-Molekül eine kleinere Nullpunktsenergie besitzt als das H_2-Molekül, bedarf ersteres einer grösseren Aktivierungswärme, um in den aktivierten Zustand überzugehen.

Von den vielen heterogenen katalytischen Reaktionen des Wasserstoffes zeichnen sich einige durch besondere Einfachheit aus. Das sind diejenigen, an denen nur Wasserstoff beteiligt ist. Zu diesen gehört z. B. die Umwandlung des Parawasserstoffes in gewöhnlichen Wasserstoff, die schon häufig studiert worden ist[2]), sowie die Reak-

[1]) Vgl. die vorläufige Mitteilung Bonhoeffer, K. F., Bach, F. und Fajans, E., Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 313, 472. [2]) Bonhoeffer, K. F. und Harteck, P., Z. physik. Chem. (B) **4** (1929) 113. Bonhoeffer, K. F. und Farkas, A., Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 231. Farkas, A., Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 371. Bonhoeffer, K. F., Farkas, A. und Rummel, K. W., Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 225. Taylor, H. S., J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 578, 1614; **55** (1933) 2614.

tion des schweren Wasserstoffmoleküls mit dem leichten, welche nach dem Schema $H_2 + D_2 = 2\,HD$ vor sich geht[1]). Es besteht ein Interesse an dem Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten dieser beiden Reaktionen. Die hierdurch gewonnenen Schlüsse haben nicht nur für den Reaktionsmechanismus dieser beiden Reaktionen Bedeutung, sondern ganz allgemein für das Verhalten des Wasserstoffes in der Adsorptionsschicht des Katalysators und damit für das Verständnis der Hydrierungskatalysen überhaupt. Als Katalysator wurde Nickel gewählt.

1. Versuchsanordnung.

Die benutzte Apparatur ist aus Fig. 1 ersichtlich. Um eine gute Ausheizbarkeit zu erzielen, wurde das Reaktionsgefäss R, das etwa 400 cm³ fasste, aus Quarz hergestellt. Da der Katalysator durch

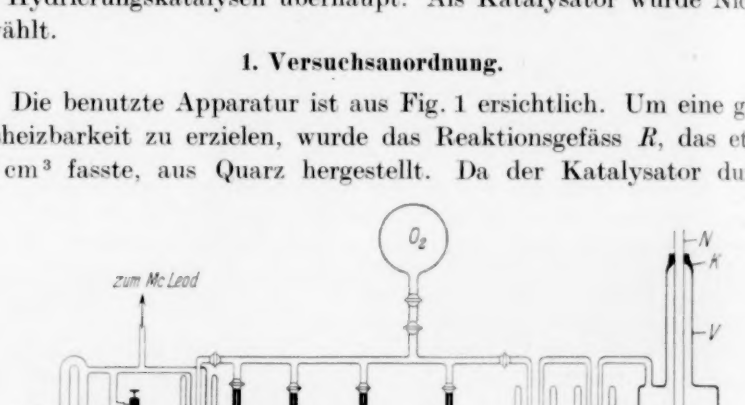


Fig. 1.

Fettdämpfe sehr schnell vergiftet wird, konnte das Nickelrohr, welches als Katalysator diente, nicht mit Hilfe eines Schliffes in das Gefäss eingeführt werden. Es wurde daher an das Reaktionsgefäss erst ein Verbindungsrohr Quarz—Glas V angeblasen, in dieses ein kurzes Kupferrohr K eingeschmolzen und hierin das Nickelrohr N, das einen Durchmesser von 7 mm hatte, eingelötet. Das Nickel wurde durch Oxydieren und darauffolgendes Reduzieren aktiviert. Die Heizung des Nickelrohres erfolgte dabei durch einen in sein Inneres eingeführten

[1]) Farkas, L. und A., Proc. Roy. Soc. London (A) **144** (1934) 467.

elektrischen Ofen. Dieser bestand aus einem über ein Porzellanrohr gewickelten Chromnickeldraht. Zur Isolierung war über die Wicklung noch ein weiteres Porzellanrohr oder ein Supremaxglasröhrchen, an das mit Hilfe einer Öse ein dünnes Thermoelement befestigt werden konnte, gezogen.

Um störende Fettdämpfe von dem Reaktionsraum fernzuhalten, mussten vor ihm zwei mit flüssiger Luft gekühlte U-Rohre *U* angebracht werden.

Der Wasserstoff wurde zur Reinigung durch ein mit Platinasbest gefüllten und auf 450° erhitzten Ofen *O* geleitet. Zur Herstellung 44%igen Parawasserstoffes diente die übliche Methode von Bonhoeffer und Harteck[1]). Ein etwa 150 cm^3 fassendes Glasgefäss *G*, das mit Aktivkohle gefüllt war, wurde auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt und dann Wasserstoff in ihm adsorbiert. Diesem Kohlegefäss konnte dann der 44%ige Parawasserstoff entnommen werden. Ein grosser Teil der Messungen wurde mit nahezu 100%igem Parawasserstoff ausgeführt, der uns in freundlichster Weise von Herrn Oberregierungsrat Meissner von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin zur Verfügung gestellt worden war.

Zur Konzentrationsmessung des Parawasserstoffes wurde die von A. Farkas[2]) modifizierte Wärmeleitfähigkeitsmethode von Bonhoeffer und Harteck verwandt. Die Methode von Farkas hat den Vorteil, dass man mit sehr geringen Gasmengen auskommt. Man kann deshalb die katalytischen Reaktionen noch bis in das Druckgebiet von einigen tausendstel Millimetern Quecksilber hinab untersuchen.

Diese Messmethode ist gegen Spuren von Sauerstoff und von anderen Verunreinigungen äusserst empfindlich, da diese starke Schwankungen im Widerstandswert des Heizdrahtes hervorrufen. Doch konnten solche öfters auftretende Störungen beseitigt werden, indem das Messgefäss für mehrere Stunden in heisses Wasser gestellt, der Draht gleichzeitig etwas überhitzt und dauernd abgepumpt wurde. Dadurch wurden die Messwerte wieder vollkommen reproduzierbar. Diese Behandlung war auch dann nötig, wenn die flüssige Luft, in der sich die Messzelle befand, verdampft war.

[1]) Bonhoeffer, K. F. und Harteck, P., Z. physik. Chem. (B) **4** (1929) 113.
[2]) Farkas, A., Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 344.

Die Konzentrationsbestimmung von *HD* lässt sich nach A. und L. Farkas genau so ausführen, da sich *HD* von einem Gemisch H_2 und D_2 in der Wärmeleitfähigkeit gleichfalls unterscheidet.

Die Apparatur wurde mit einer Quecksilberpumpe evakuiert, der Druck mit einem MacLeodschen Manometer gemessen.

2. Ausführung der Versuche.

Zuerst wurde das Quarzgefäss *R* bei 800° bis 900° C und gleichzeitig das Nickelrohr *N* sowie das dem Gefäss näherliegende U-Rohr bei 600° bis 700° C 2 bis 3 Tage lang ausgeheizt. Das Nickelrohr darf nicht höher als auf 700° geheizt werden, da sonst sein Dampfdruck so gross wird, dass man einen aktiven Beschlag auf der Gefässwand bekommt. Ist die Temperatur des Quarzgefässes höher, so muss also das Nickelrohr gekühlt werden. Das zweite U-Rohr wurde während des Heizens in flüssiger Luft gehalten. Nach dem Ausheizen wurde auch das erste U-Rohr auf die Temperatur der flüssigen Luft gebracht und dann wurde das Nickelrohr oxydiert, indem aus dem mit Sauerstoff gefüllten Kolben etwas Gas (einige Millimeter Quecksilber) ins Reaktionsgefäss gegeben und das Nickelrohr auf 400° bis 600° geheizt wurde. Dann wurde der Sauerstoff abgepumpt, etwas Wasserstoff ins Gefäss gegeben und bei derselben Temperatur reduziert. Das Oxydieren und Reduzieren wurde, falls nötig, mehrmals wiederholt, bis das Nickel aktiv war. Dann konnte die Temperatur des Nickelrohres durch Durchströmenlassen von Wasser, das die erwünschte Temperatur besass, genau eingestellt werden. Nun wurde durch eine Kapillarschleuse der Parawasserstoff ins Reaktionsgefäss eingelassen. Dabei wählten wir im allgemeinen eine Gasmenge, die gerade ausreichte, um später im Messgefäss einen Druck von 0·05 mm zu erreichen. Als Minimaldruck im Reaktionsgefäss ergab sich dabei etwa 0·004 mm. Bei diesem Druck ist der Weg von der Gefässwand zum Katalysator schon wesentlich geringer als die freie Weglänge des Wasserstoffes. Nach einem gewissen Zeitintervall, dessen Grösse je nach der Reaktionsgeschwindigkeit verschieden gewählt war und mit der Stoppuhr gemessen wurde, wurde der Wasserstoff aus dem Reaktionsgefäss herausgepumpt und mit Hilfe der Pumpe 1 in das Messgefäss hineingepumpt. Dieses Vorgehen ist möglich, da sich gezeigt hatte, dass der Parawasserstoff in der Quecksilberpumpe keine merkliche Umwandlung erfährt. Nun wurde die Konzentration des Parawasserstoffes bestimmt. Aus der Anfangs- und Endkonzen-

tration sowie der Reaktionsdauer konnte die Reaktionsgeschwindigkeit berechnet werden.

Beim Studium der Reaktion $H_2 + D_2 = 2\,HD$ wurde im Prinzip genau so verfahren. Die Vermischung wurde erreicht, indem gleiche Teile von H_2 und D_2 in das Reaktionsgefäss hineingeschleust wurden.

3. Theoretische Vorstellungen über den Mechanismus der hier untersuchten Reaktionen auf Grund bereits vorliegender Untersuchungen und einige damit zusammenhängende neue Experimente.

Bevor auf die Versuchsergebnisse, die den Geschwindigkeitsvergleich betreffen, eingegangen wird, seien noch einige Bemerkungen zum besseren Verständnis vorausgeschickt:

Die Kleinheit des thermischen Akkomodationskoeffizienten des Wasserstoffes an Metalloberflächen[1]) zeigt, dass der Hauptteil der H_2-Moleküle beim Auftreffen auf die Katalysatoroberfläche sofort unverändert reflektiert wird.

Die einfachste Vorstellung, die man sich nach den vorliegenden Untersuchungen über den Mechanismus der Parawasserstoffumwandlung an solchen Metalloberflächen machen kann, ist nun die, dass der kleine Bruchteil, welcher adsorbiert wird, vollständig (oder mindestens teilweise) in der Metalloberfläche in Atome zerfällt. Auf dem Wege über diese Atome findet die Umwandlung statt; denn durch Desorption aus dieser Atomschicht kann nur Gleichgewichtswasserstoff entstehen.

Man konnte nun daran denken, die Geschwindigkeit der Reaktion dadurch zu beeinflussen, dass man die Geschwindigkeit der auftreffenden Moleküle ändert. Dadurch ändert man im allgemeinen den Bruchteil der Moleküle, die beim Auftreffen adsorbiert werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit würde dann nicht nur von der Temperatur des Katalysators, sondern auch von der Temperatur des umgebenden Gases abhängen, und zwar auch dann noch, wenn man den trivialen Effekt der durch die Temperaturänderung bedingten Änderung der Stosszahl in Rechnung setzt. Eine solche unabhängige Variation von Katalysatortemperatur und Gastemperatur ist natürlich nur bei niedrigen Drucken möglich.

Bei der experimentellen Durchführung der diesbezüglichen Versuche wurde der Katalysator auf Zimmertemperatur gehalten, während

[1]) Knudsen, M., Ann. Physik **6** (1930) 129. Rowley, H. H. und Bonhoeffer, K. F., Z. physik.Chem. (B) **21** (1933) 84.

die Gefässwand ausser auf Zimmertemperatur auch auf die Temperaturen $-80°$ und $-180°$ C gebracht wurde.

Die folgenden Tabellen zeigen die Ergebnisse.

Tabelle 1. Katalysatortemperatur 15° C. Druck 0·004 mm.

Wandtemperatur in °C	Halbwertszeit in Min.	Geschwindigkeitsverhältnis	$\frac{\text{Stosszahl}_{20°}}{\text{Stosszahl}_{-183°}}$
20	1·5		
−183	2·5	1·67	
20	2·5		1·7
−183	4·5	1·80	
20	5·7		
−183	8·5	1·49	

Tabelle 2. Katalysatortemperatur 15° C. Druck 0·02 mm.

Wandtemperatur in °C	Halbwertszeit in Min.	Geschwindigkeitsverhältnis	Stosszahlverhältnis
20	9·5		
−183	15·5	1·63	1·7
20	13·3		
−183	20·7	1·56	

Tabelle 3. Katalysator 15° C. Druck 0·004 mm.

Wandtemperatur in °C	Halbwertszeit in Min.	Geschwindigkeitsverhältnis	Stosszahlverhältnis
20	7·9		
−80	10·3	1·30	
20	9·2		1·2
−80	12·3	1·34	
20	8·0		
−80	10·5	1·31	

Die beobachtete Verringerung der Geschwindigkeit der Umwandlung bei tieferer Gastemperatur ist, wie man sieht, von der gleichen Grössenordnung wie die Abnahme der Zahl der auftreffenden Moleküle. Eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit, die auf einer Änderung des reflektierten Anteiles beruht, ist nicht nachweisbar. Übrigens ist die Aktivität des Katalysators bei ungleicher Temperatur von Katalysator und Gefässwand nicht längere Zeit hindurch konstant (wegen Vergiftungs- und Entgiftungserscheinungen), so dass die Versuche schnell hintereinander ausgeführt werden müssen.

Dass kein Einfluss der Temperatur auf den reflektierten Anteil gefunden wurde, ist im Zusammenhang mit der Tatsache, dass auch der Akkomodationskoeffizient des Wasserstoffes in diesem Bereich nicht stark von der Temperatur abhängt, verständlich.

4. Versuchsergebnisse.

Vergleich der Parawasserstoffkatalyse mit der $H_2 + D_2$-Reaktion.

Zuerst wurde der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit der beiden Reaktionen untersucht. Bei den Messungen ergab sich zunächst die Schwierigkeit, dass trotz vorherigem tagelangen Ausheizens des Reaktionsgefässes und des Nickels und obwohl die beiden vorgeschalteten U-Rohre ununterbrochen in flüssiger Luft gehalten waren, der Katalysator, solange das Reaktionsgefäss sich auf Zimmertemperatur befand, allmählich vergiftet wurde, was bei längeren Versuchsreihen sehr störend wirkte. Deshalb wurde bei einem grossen Teil der Experimente das Quarzgefäss auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt. Die Aktivität des Nickels blieb dann auch über einen Versuchstag hinaus vollkommen konstant. Das zeigt, dass die Gefässwand bei Zimmertemperatur, selbst nach mehrtägigem Ausheizen in bestem Hochvakuum bei 900°, immer noch Gase abgibt, die das Nickel vergiften, während bei −180° nichts mehr abgegeben wird[1]).

a) Temperaturabhängigkeit.

Der Vergleich der Temperaturabhängigkeiten für die beiden Reaktionen zeigt das in Tabelle 4 und 5 und Fig. 2 und 3 dargestellte Ergebnis. In Tabelle 4 ist ein ausführliches Versuchsprotokoll wiedergegeben.

Die Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeiten der beiden Reaktionen wird durch die Arrheniussche Formel

$$\log t_{0{\cdot}5} = -(A/RT) + B$$

wiedergegeben. Die scheinbare Aktivierungswärme A errechnet sich für Versuch 1 zu 7290 cal für die Deuteriumreaktion und 5910 cal für die Parawasserstoffumwandlung. In Versuch 2 zu 9050 cal für Deuterium und zu 7600 cal für Parawasserstoff. Die absolute Grösse der Aktivierungswärmen ist bei verschiedenen Aktivitäten des Nickels nicht gleich gross, doch ist die Aktivierungswärme der Deuterium-

[1]) Siehe dazu auch Farkas, A., Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 371.

Tabelle 4.

Vergleich der Temperaturabhängigkeiten der Einstellungsgeschwindigkeiten des Gleichgewichtes an Nickel.

Druck 0·004 mm. Versuch 1.

Parawasserstoffumwandlung								Reaktion $H_2 + D_2 = 2\,HD$							
t in °C	44 % pH_2 Widerst. in Ω	Gleichgewichtsw. 25 % pH_2 W in Ω	Widerstand gef. in Ω	Reaktionszeit in Sek.	Berechn. pH_2-Konz. in %	Halbwertszeit in Sekunden: Einzelwerte	Halbwertszeit in Sekunden: Mittel	t in °C	Widerstand in Ω: $H_2 + D_2$	Widerstand in Ω: $H_2 + D_2 \rightleftarrows 2\,HD$	Widerstand gef. in Ω	Reaktionszeit in Sek.	Umgewandelt in %	Halbwertszeit in Sekunden: Einzelwerte	Halbwertszeit in Sekunden: Mittel
100	145·99	144·30	144·39	30	26·1	7·5	7·45	100	150·60	151·60	151·37	30	77	14·5	
100			144·44	25	26·7	7·4		100			151·52	45	92	13·5	15
								100			151·39	30	79	14	
								100	150·61	151·62	151·42	35	81	16	
36			144·87	60	31·5	38	39	36			151·13	90	52	87	
36			144·89	60	31·7	40		36			151·23	150	62	108	
								36			151·30	180	69	108	107
								36			151·25	180	64	126	
								36			151·23	150	62	108	
14	145·99	144·31	144·64	225	28·9	105		14	150·64	151·63	151·27	420	63	300	
14			144·72	180	29·8	90	95	14			151·29	420	65	288	294
14			144·82	150	31·0	90									
100			144·50	30	27·9	11	10	100			151·39	30	75	16	16·25
100			144·40	35	26·3	9		100			151·38	30	74	16·5	
14	145·98		144·78	150	30·5	81	86	14	150·64		151·46	570	82	264	
14			144·71	180	29·7	90		14			151·22	360	58	294	300
								14			151·09	300	45	342	

Tabelle 5. **Vergleich der Temperaturabhängigkeiten der Einstellungsgeschwindigkeiten des Gleichgewichtes an Nickel. Druck 0·004 mm. Versuch 2.**

Temperatur in °C	Halbwertszeit der Parawasserstoffumwandlung in Min.	Halbwertszeit der Reaktion $H_2 + D_2 = 2HD$ in Min.
43	16·5	34·5
65	7·5	12·5
100	2·5	3·4

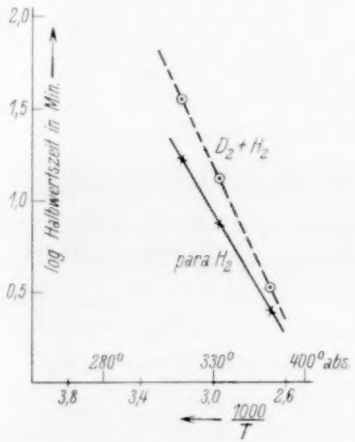


Fig. 2. Vergleich der Temperaturabhängigkeiten der Einstellungsgeschwindigkeiten des Gleichgewichtes an Nickel. Druck 0·004 mm. Versuch 1.

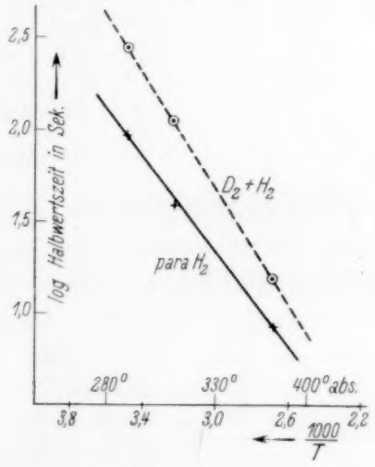


Fig. 3. Vergleich der Temperaturabhängigkeiten der Einstellungsgeschwindigkeiten des Gleichgewichtes an Nickel. Druck 0·004 mm. Versuch 2.

reaktion in beiden Versuchen grösser (um 1380 bzw. 1450 cal), im Mittel um 1410 cal. Wir sehen weiter, dass die Reaktion $H_2 + D_2 = 2HD$ wesentlich langsamer verläuft als die Parawasserstoffumwandlung.

b) Druckabhängigkeit.

Anschliessend wurde die Druckabhängigkeit der beiden Reaktionen untersucht. Die Messmethode erlaubte es dabei nur in einem relativ kleinen Druckintervall zu arbeiten. Besonders bei der Reaktion mit schwerem Wasserstoff musste es vermieden werden, einen grossen Gasüberschuss in die Messzelle zu geben. Denn beim Abpumpen des Überschusses durch das Ventil würde in Anbetracht der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten des leichten und

schweren Wasserstoffes eine Entmischung der beiden Komponenten eintreten. Deshalb wurde die zur Messung nötige Gasmenge bei höheren Drucken aus dem Reaktionsgefäss herausgeschleust.

Tabelle 6. Druckabhängigkeit der Parawasserstoffumwandlung an Nickel bei 12° C.

Druck in mm	Halbwertszeit in Sek.
0·004	138
0·04	294
0·44	780
4·5	1980

Ordnung etwa 0·6.

Tabelle 7.

Druckabhängigkeit der Reaktion $H_2 + D_2 = 2\,HD$ bei 100° C.

Druck in mm	Halbwertszeit in Sek.	Druck in mm	Halbwertszeit in Sek.	Druck in mm	Halbwertszeit in Sek.
Versuch 1.		Versuch 2.		Versuch 3.	
0·004	132	0·004	132	0·004	115
0·04	240	0·04	246	0·04	225
0·3	315	0·45	385	0·52	435
Ordnung etwa 0·80.		Ordnung etwa 0·75.		Ordnung etwa 0·72.	

Man erkennt aus Tabelle 6 und 7, dass beide Reaktionen wenig voneinander verschiedene Druckabhängigkeiten besitzen; nach der Beziehung

$$t_{0{\cdot}5} \cdot \text{Druck}^{\text{Ordnung}-1} = \text{const}$$

ergibt sich für die beiden Reaktionen die scheinbare Ordnung zu 0·6 bzw. 0·75.

c) Variation der Aktivität des Katalysators.

Weiterhin wurde ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten bei 14° C für weitgehend verschiedene Aktivitäten des Katalysators durchgeführt. Man kann solche verschiedene Aktivitäten dadurch erreichen, dass man beim Reduzieren des Katalysators die Temperatur verschieden hoch wählt (darauf soll in der anschliessenden Arbeit noch ausführlicher eingegangen werden). Ausserdem kann man eine hohe Aktivität durch Vergiften oder durch Sintern (siehe Teil II) verringern.

Tabelle 8. Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Reaktionen bei 14° C. Druck 0·004 mm.

Halbwertszeit der Reaktion $H_2 + D_2 = 2\,HD$ in Sek.	Halbwertszeit der Parawasserstoffumwandlung in Sek.	Geschwindigkeitsverhältnis
56	16	3·5
65	17	3·8
72	23	3·1
170	42	4·0
384	105	3·7
46	22	2·1
57	27	2·1
96	36	2·7
600	186	3·2
294	93	3·2
4500	1620	2·8

Durchschnittliches Geschwindigkeitsverhältnis 3·1 (±0·5).

Wir sehen aus Tabelle 8, dass trotz der so herbeigeführten Verschiedenheit der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten ihr Verhältnis von Parawasserstoffumwandlung zu Deuteriumumwandlung stets ungefähr zu 3:1 gefunden wurde. Die Abweichungen liegen innerhalb der Versuchsfehler.

Bei diesen Versuchen (mit dem Nickelrohr) zeigten sich jedoch gelegentlich Störungen, die darauf beruhten, dass das Nickelrohr Wasserstoff aufnahm. Bei abwechselndem Arbeiten mit H_2 und D_2 wurde der leichte Wasserstoff in den schweren eingeschleppt und umgekehrt. Das Nickelrohr gab, auch wenn es längere Zeit ausgeheizt war, besonders dann den leichten Wasserstoff ab, wenn es mit schwerem Wasserstoff in Berührung kam, der den leichten aus dem Metall verdrängte. Zur Vermeidung dieser störenden Effekte wurden weitere Versuche mit einem 0·1 mm starken Nickeldraht an Stelle des Nickelrohres ausgeführt. Die Ergebnisse entsprachen in jeder Beziehung den oben beschriebenen.

5. Diskussion der Resultate.

Nach den oben entwickelten Vorstellungen ist die Reaktionsgeschwindigkeit für beide Reaktionen durch das Produkt der Anzahl n der auf die Oberfläche treffenden Moleküle und des Bruchteils α, welcher dann in den Zustand der „atomaren" Adsorption übergeht, gegeben. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nun für die Deuteriumumwandlung bei 14° C etwa dreimal kleiner als für die Para-

wasserstoffumwandlung. D. h., dass bei ersterer entweder n oder α kleiner ist. n ist nun jedenfalls kleiner, aber in einem unzureichenden Ausmasse. Das mittlere n für die Deuteriumreaktion liegt zwischen den Werten von n für H_2 und dem $\sqrt{2}/2$fachen dieses Wertes. Also muss jedenfalls α kleiner sein. Hierfür gelten folgende Überlegungen: Da der Akkomodationskoeffizient mit wachsender Masse wegen der besseren Impuls- und Energieübertragung steigt, ist es nicht anzunehmen, dass der Bruchteil der beim Auftreffen auf die Metalloberfläche reflektierten Moleküle für D_2 kleiner ist als für H_2 — eher ist das Gegenteil zu erwarten. Dagegen ist es durchaus möglich und wahrscheinlich, dass mit dem Übergang in den atomaren Zustand eine Aktivierungswärme verknüpft ist, die für das D_2-Molekül wegen der kleineren Nullpunktsenergie grösser als für H_2 zu erwarten ist. Für die Deuteriumumwandlung wurde ja auch tatsächlich eine grössere Aktivierungswärme gefunden. Dies könnte für eine Verkleinerung des α-Wertes massgebend sein. Ausserdem ist zu bedenken, dass infolge der besseren Adsorbierbarkeit von D_2 der Katalysator stärker mit Molekülen bedeckt ist, und dadurch im stationären Zustand die Zahl der Reflexionsprozesse steigen könnte, weil an den bedeckten Teilen nur Reflexion möglich ist. Hierfür kommen natürlich nur die aktiveren Stellen in Frage, da der Hauptteil der Oberfläche des Nickels auch in Gegenwart von Wasserstoff wohl blank sein wird.

Wenn wir hier eine verschiedene Aktivierungswärme für den Übergang in die „atomare" Adsorption für H_2 und D_2 annehmen, so steht das in gewissem Widerspruch zu den Mitteilungen Taylors, nach welchen die „aktivierte Adsorption" für H_2 und D_2 gleich schnell sein soll. Der Taylorsche Befund ist aber bestritten[1]) und dürfte wohl nur für ein beschränktes Temperaturgebiet zufällig gelten. Ausserdem ist zu beachten, dass es ganz verschiedene Grade der „aktivierten Adsorption" geben muss; sonst wäre es z. B. unverständlich, wieso für die Parawasserstoffkatalyse sogar eine Vergiftung der Nickelkatalysatoren durch Aktivadsorption von Wasserstoff beobachtet werden kann. Eine solche Vergiftung scheint eine recht allgemeine Erscheinung zu sein. Sie wurde nicht nur von uns in unveröffentlichten Versuchen an Nickel nachgewiesen (siehe dazu auch Teil II), sondern auch an Kohle[2]) und Eisen[3]) gefunden. Nicht jede

[1]) Klar, R., Naturwiss. **22** (1934) 822. [2]) Rummel, K. und unabhängig Frumkin, A., unveröffentlichte Versuche (freundliche Privatmitteilung). [3]) Emmet, P. H. und Harkness, R. W., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 403.

Art von „aktivierter Adsorption" oder Reaktion mit der Metalloberfläche führt nämlich zu einer schnellen Katalyse.

Da also bei ganz verschiedenen Aktivitäten des Nickels für die beiden Reaktionen immer ungefähr das gleiche Geschwindigkeitsverhältnis gefunden wurde, also scheinbar immer die gleichen aktiven Zentren wirksam waren, und ausserdem für beide Reaktionen annähernd die gleiche Ordnung und eine plausible Temperaturabhängigkeit gefunden wird, darf man schliessen, dass sie nach dem gleichen Mechanismus verlaufen. Auf Grund der Auffassung, dass die Parawasserstoffumwandlung über die Atome verläuft, war dieser Befund vorauszusehen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer danke ich ergebenst für die Anregung zu dieser Arbeit und die dauernde freundliche Unterstützung derselben. Für die Einführung in die Methodik dieser Versuche bin ich Herrn Dr. A. Farkas zu bestem Dank verpflichtet.

Zur Kenntnis der Wasserstoffkatalysen an Nickel.

Teil II: Sinterungsversuche.

Von

Edgar Fajans.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut Frankfurt a. M.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 12. 34.)

1. Es wird für die katalytische Parawasserstoffumwandlung an Nickel bestätigt, dass die Sinterung des Katalysators bei um so niedrigeren Temperaturen beginnt, je höher seine Aktivität ist.

2. Es wird weiter gezeigt, dass die Sinterung nach etwa 10 Minuten zu einer Aktivität des Katalysators führt, die sich auch bei vielstündigem Erhitzen nicht mehr ändert. Ist die Temperatur so hoch, dass überhaupt Sinterung eintritt, so ist der erhaltene Endwert ziemlich unabhängig davon, ob der Ausgangskatalysator bei niedriger (hoch aktiv) oder hoher (wenig aktiv) Temperatur durch Reduktion hergestellt wurde. Jeder Sinterungstemperatur entspricht ein Zustand bestimmter Oberflächenaktivität (Konfiguration).

3. Beim Erhitzen in Wasserstoff wird der Katalysator reversibel vergiftet.

1. Einleitung.

Es ist eine bereits lange bekannte Tatsache, dass die Aktivität von Katalysatoren durch Hitzebehandlung beeinträchtigt oder vernichtet werden kann. Man stellt sich vor, dass die aktiven Zentren, die für die katalytische Aktivität verantwortlich sind, bei genügend hoher Temperatur zerstört werden. Die Oberfläche eines aktiven Katalysators stellt nämlich ein System dar, das sich von vornherein nicht im Zustande thermodynamischen Gleichgewichtes befindet und erst durch Temperaturerhöhung zur Gleichgewichtseinstellung veranlasst wird. Die Unvollkommenheiten des Gleichgewichtes werden etwa durch Oberflächenatome verursacht, die bei der Herstellung des Katalysators nicht die Zeit fanden, sich in das Gitter richtig einzuordnen. Diese betätigen sich als aktive Zentren und verschwinden bei hinreichender Temperaturerhöhung dadurch, dass sie die Einordnung vollziehen. Man bezeichnet diese Erscheinung als Sinterung des Katalysators.

Sie lässt sich besonders gut an der katalytischen Parawasserstoffumwandlung studieren, da sie den Fall einer besonders einfachen

Katalyse darstellt. Im folgenden seien einige diesbezügliche Versuche mitgeteilt.

Die Versuche wurden mit der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Versuchsanordnung durchgeführt. Als Katalysator diente wieder das Nickelrohr. Die Temperatur des Nickels wurde mit einem Thermoelement gemessen. Die Messung der Aktivität vor und nach der Erhitzung geschah immer bei 15° C.

2. Versuchsergebnisse.

Es wurde die Sinterung von Katalysatoren verschiedener Aktivität bei verschiedenen Temperaturen untersucht und der Zeitverlauf der Sinterung verfolgt.

Die verschiedene Aktivität wurde meist, wie in der vorhergehenden Arbeit, durch verschiedene Reduktionstemperatur des Nickels erzielt. Es wurden aber auch die verschiedenen Aktivitäten benutzt, die sich durch die Vergiftung hochaktiver Präparate bei mehrtägigem Aufenthalt in dem Gefäss von selbst ergaben.

Wie aus den Tabellen[1]) 1 und 3 ersichtlich, trat (beim Erhitzen) unterhalb von 350° bei keinem Katalysator eine Sinterung ein. Dagegen wurde bei den Katalysatoren, deren Aktivität durch Vergiftung herabgesetzt war (Tabelle 4), ein Anstieg der katalytischen Wirksamkeit durch die mit der Temperaturerhöhung verbundenen „Entgiftung" beobachtet.

Tabelle 1. (Vgl. Fig. 1.)
Hochaktiver Katalysator.

Halbwertszeit in Sek.	Erhitzung
9	
	30 Min. auf 300°
8	
	35 „ „ 350°
35	
	30 „ „ 350°
43	
	45 „ „ 450°
162	
	50 „ „ 500°
420	

Tabelle 2. (Vgl. Fig. 2.)
Hochaktiver Katalysator.

Halbwertszeit in Min.	Erhitzung
0·06	
	60 Min. auf 400°
2·8	
	30 „ „ 400°
3·1	
	30 „ „ 450°
4·6	
	45 „ „ 510°
12·5	
	35 „ „ 510°
11·5	

[1]) In den Tabellen 1 bis 8 werden nur einige charakteristische Beispiele für die zahlreichen ausgeführten, analog verlaufenden Versuche gegeben.

Tabelle 3. (Vgl. Fig. 3.)
Katalysator mit schwächerer Aktivität.

Halbwertszeit in Min.	Erhitzung
1·3	
	60 Min. auf 300°
2·5	
	60 „ „ 300°
1·4	
	60 „ „ 400°
3·8	
	60 „ „ 550°
17	

Tabelle 4.
Vergifteter Katalysator.

Halbwertszeit in Min.	Erhitzung
10	
	30 Min. auf 300°
3·9	
	75 „ „ 300°
3·6	
	50 „ „ 400°
3·4	
	30 „ „ 550°
60	

Tabelle 5. (Vgl. Fig. 4.)
Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes.

Halbwertszeit in Min.	Erhitzung
0·08	
	5 Min. auf 500°
2·5	
	5 „ „ 500°
3·5	
	30 „ „ 500°
3·6	

Tabelle 6.
Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes.

Halbwertszeit in Min.	Erhitzung
0·65	
	10 Min. auf 580°
11·5	
	25 „ „ 580°
10·5	

Tabelle 7. Sinterung nebst Wasserstoffvergiftung.

Halbwertszeit in Min.	Erhitzung
0·25	
	3 Min. bei 0·01 mm H_2 auf 550°
6	
	mehrstündige Pause im Vakuum
14	
	15 Min. auf 400° im Vakuum
2·3	
	40 „ „ 400°
2·9	
	20 „ „ 400°
3·6	
	90 „ „ 400° bis 450°
4·3	
	60 „ „ 550°
40	

Tabelle 8. Wasserstoffvergiftung.

Halbwertszeit in Min.	Erhitzung
2·5	
	60 Min. bei 0·01 mm H_2 auf 300°
60	
	10 „ im Vakuum „ 300°
1·5	
	20 „ „ „ „ 300°
1·5	

Wurde das Nickelrohr in Gegenwart von etwas Wasserstoff erhitzt (Tabelle 8), so zeigte sich schon bei 300° eine starke Abnahme der Aktivität. Diese beruhte jedoch auf einer reversiblen Vergiftung durch den Wasserstoff; erhitzte man nämlich das Nickel daraufhin bei 300° im Vakuum, so stieg seine Aktivität wieder auf den Anfangswert. In dem in Tabelle 8 dargestellten Versuch wurde das Nickel sogar wieder etwas aktiver als ursprünglich.

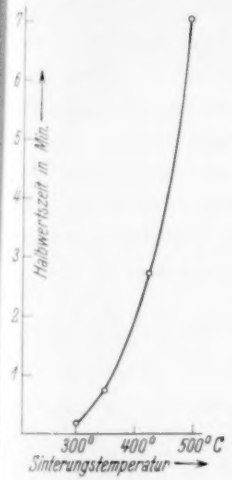


Fig. 1.

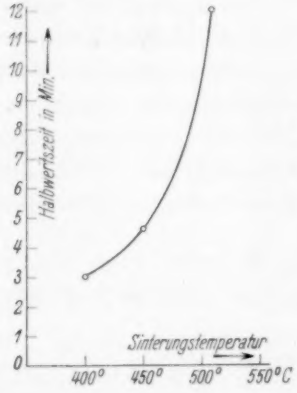


Fig. 2.

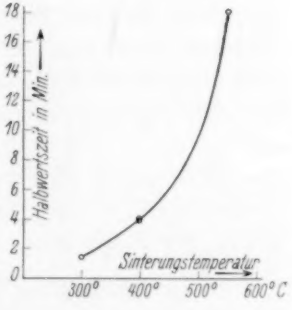


Fig. 3.

Fig. 1 bis 3. Abhängigkeit der Aktivität des Nickelkatalysators von der Sinterungstemperatur. (Tabelle 1 bis 3.)

Bei Temperaturen von 350° an begannen die aktiveren Katalysatoren zu sintern (s. Tabelle 1 und 2). Entsprach die Anfangsaktivität einer Halbwertszeit von wenigen Sekunden, so machte sich diese Sinterung schon zwischen 350° und 400° bemerkbar, während die Katalysatoren mit einer Halbwertszeit von mehreren Minuten bei

diesen Temperaturen noch unverändert blieben. Diese Katalysatoren begannen zwischen 400° und 500° zu sintern (Tabelle 3). Dabei zeigten sie nach der Sinterung etwa dieselbe katalytische Wirksamkeit wie die Katalysatoren, die ursprünglich hochaktiv waren und bei 400° bis 500° gesintert worden waren. Nach dem Erhitzen auf 550° bis 600° wurden die Katalysatoren im allgemeinen sehr schwach aktiv. (Vgl. Fig. 1 bis 3.)

Es ist interessant, dass die Sinterung bei gegebener Temperatur bereits nach etwa 10 Minuten zu einem bestimmten Endwert kommt, der auch bei weiterem längerem Erhitzen sich nicht mehr ändert, jedoch von der Temperatur abhängt[1]). Es zeigt sich also, dass die aktiven Zentren untereinander verschieden sind, da sie bei verschiedener Temperatur zerstört werden. Die hochaktiven Präparate, die durch Reduktion bei möglichst tiefer Temperatur hergestellt werden, zeichnen sich danach offenbar nicht durch eine besonders grosse Anzahl aktiver Zentren aus, sondern durch deren besondere Wirksamkeit.

Fig. 4. Zeitlicher Verlauf der Sinterung des Nickelkatalysators bei 500° C.

Über ähnliche Sinterungsversuche an Kupfer und Nickel bei der Äthylenhydrierung hat TAYLOR[2]) gelegentlich kurz berichtet. Die dort gemachten Erfahrungen stimmen, soweit man aus den wenigen Angaben ersehen kann, mit den hier mitgeteilten überein.

Herrn Prof. Dr. K. F. BONHOEFFER möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stets förderndes Interesse meinen wärmsten Dank aussprechen.

[1]) Vgl. Tabelle 5 und 6, sowie Fig. 4. [2]) TAYLOR, H. S., J. physic. Chem. **30** (1926) 145.

Das Ultrarotspektrum, die Normalschwingungen und die intramolekularen Kräfte bei SeF_6 und TeF_6.

Von

H. Sachsse und **E. Bartholomé.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 2. 35.)

Es werden die Ultrarotspektren der Moleküle SeF_6 und TeF_6 im Bereich von 3 bis 25 μ gemessen. Auf Grund dieser Messungen sowie auf Grund der spezifischen Wärme (nach unveröffentlichten Versuchen von BERTRAM) werden die Normalschwingungen von SeF_6 und TeF_6 festgelegt. Mit Hilfe der Normalschwingungen und des allgemeinen Kraftansatzes werden die sieben allgemeinen Kraftkonstanten berechnet. Es zeigt sich bei SeF_6 und TeF_6, dass die Konstanten, genau wie bei SF_6 nicht durch ein einfaches Kraftmodell wiederzugeben sind, dass zwar die Hauptkonstanten durch ein COULOMBsches System dargestellt werden können, dass aber, namentlich bei der Wechselwirkung benachbarter Atome noch Winkelkräfte vorhanden sind.

1.

Das Problem der intramolekularen Kräfte bei den Hexafluoriden der Schwefelgruppe ist schon einigemale Gegenstand der Untersuchung gewesen. EUCKEN, AHRENS, BARTHOLOMÉ und BEWILOGUA[1]) bestimmten die Normalschwingungen des SF_6 mit Hilfe des RAMAN- und Ultrarotspektrums sowie auf Grund der spezifischen Wärme. YOST, STEFFENS und GROSS[2]) untersuchten die RAMAN-Spektren von SF_6, SeF_6 und TeF_6. Diese Autoren sowie später NATH[3]) haben den Versuch gemacht, aus den RAMAN-Frequenzen unter Zugrundelegung vereinfachter spezieller Kraftansätze die restlichen Normalschwingungen zu berechnen. Die auf diese Weise berechneten Frequenzen stimmen jedoch mit den experimentell bestimmten Werten von SF_6 nicht überein. EUCKEN und SAUTER[4]) haben als erste den allgemeinen Kraftansatz mit Hilfe der sechs Normalschwingungen durchgerechnet. Sie sind dabei zu dem Resultat gekommen, dass die intramolekularen Kräfte durch ein einfaches Kraftmodell nicht darstellbar sind. Zwar entsprechen die Kraftkonstanten im wesentlichen der Grösse wie dem

[1]) EUCKEN, A., AHRENS, H., BARTHOLOMÉ, E. und BEWILOGUA, L., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 297. [2]) YOST, D., STEFFENS, C. und GROSS, St., J. chem. Physics **2** (1934) 311. [3]) NATH, N., Mem. Indian Inst. Sci. **1** (1934) 250. [4]) EUCKEN, A. und SAUTER, F., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 463.

Vorzeichen nach dem COULOMBschen Kraftsystem. Doch reicht dieses System zur vollständigen Darstellung nicht aus, es ist vielmehr erforderlich noch Winkelkräfte anzunehmen, die der Formelastizität des Elektronengebäudes entsprechen.

Aber auch bei Kenntnis der sechs Normalfrequenzen ist eine willkürfreie Berechnung der Kraftkonstanten nicht möglich, da der allgemeine Ansatz sechs Gleichungen mit sieben Unbekannten enthält. Man muss daher über eine Konstante durch irgendeine Annahme verfügen. Dies geschah bei EUCKEN und SAUTER in der Weise, dass die Konstante D, die der Wechselwirkung von einander gegenüberliegenden F-Atomen entspricht, nach dem COULOMBschen System berechnet wurden. Dieser Ansatz für D ist durchaus plausibel, da der COULOMBsche Kraftansatz, wenn er überhaupt gültig ist, für diese Art der Wechselwirkung erfüllt sein wird. Eine weitere experimentelle Kontrolle des Ansatzes war jedoch nicht möglich.

Bei diesem Stande des Problems war es von Interesse, die vollständige Berechnung, die bislang nur für das SF_6 durchführbar war, auch für SeF_6 und TeF_6 auszuführen, um zu sehen, wie weit die gleichen Annahmen bei den verschiedenen Molekülen zum Ziele führen. Da ferner auf Grund der Anharmonizität der Schwingungen die Berechnung der Konstanten mit einem gewissen Fehler behaftet ist, erhält man naturgemäss eine grössere Sicherheit des gesamten Konstantensystems, wenn man mehrere Moleküle mit chemischem ähnlichen Zentralatom vergleicht.

Zu diesem Zwecke war es also erforderlich, das Ultrarotspektrum von SeF_6 und TeF_6 zu messen und die spezifischen Wärmen dieser Moleküle zu bestimmen, um aus diesen einen Anhaltspunkt für die optisch inaktive Frequenz ν_4 zu erhalten. Die Messung der spezifischen Wärme hat Herr BERTRAM am hiesigen Institut durchgeführt, dem wir auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung seiner Ergebnisse herzlich danken.

Unsere Messungen haben ergeben, dass die Berechnung der restlichen Normalfrequenzen aus dem RAMAN-Spektrum allein auch bei SeF_6 und TeF_6 zu falschen Resultaten führt. Die Durchrechnung des allgemeinen Kraftansatzes zeigt, dass auch in diesen Fällen ein zusammengesetztes Kraftsystem zur Darstellung der Konstanten erforderlich ist, wobei allerdings, wie im Falle des SF_6, der wesentliche Anteil durch das COULOMBsche Kraftsystem darstellbar ist.

2.

Die bei unseren Ultrarotmessungen verwendete Apparatur ist die gleiche wie die in der früheren Arbeit[1]) beschriebene. Es wurde wieder in dem Gebiet von 3 bis 9 μ mit Flussspat, von 9 bis 15 μ mit Steinsalz und von 15 bis 25 μ mit *KBr* Optik gemessen. Die spektrale Spaltbreite betrug bei unseren Messungen 5 bis 10 cm^{-1}. Die Substanzen wurden uns liebenswürdigerweise von den Herren Prof. BRAUNE (Hannover) und Prof. KLEMM (Danzig) zur Verfügung gestellt, denen wir für diese Unterstützung unserer Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet sind.

Fig. 1 zeigt unsere Messresultate. Genaue Angaben über die Intensität lassen sich mit der üblichen Messanordnung nicht gewinnen. Da jedoch die Banden grössenordnungsmässige Unterschiede

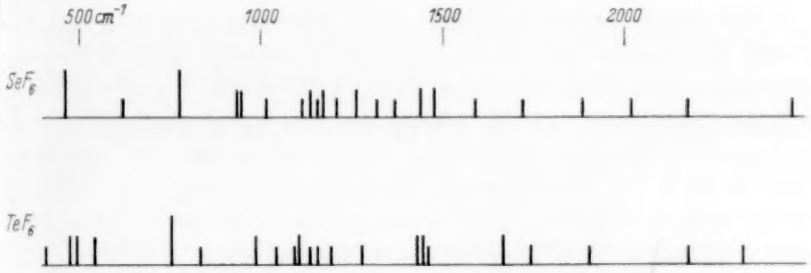


Fig. 1. Das Ultrarotspektrum von SeF_6 und TeF_6.

in den Intensitäten zeigen, haben wir sie in drei Klassen eingeteilt, die in der Figur durch entsprechende Strichlänge gekennzeichnet sind. Durch besondere Intensität heben sich beim SeF_6 die Banden bei 461 cm^{-1} und 787 cm^{-1} hervor, die man daher als die Grundtöne ν_5 und ν_6 erkennt. Da ν_4 weder im RAMAN- noch Ultrarotspektrum aktiv ist, kann man diese Grundfrequenz optisch nicht direkt bestimmen. Wohl tritt sie dagegen als Kombinationston im Ultrarotspektrum auf und lässt sich bei Kenntnis der übrigen Grundfrequenzen und der Auswahlregeln aus dem Spektrum ermitteln. Man geht dabei in der Weise vor, dass man die erlaubten Kombinationstöne unter der Annahme eines plausiblen Wertes für ν_4 berechnet und feststellt, wie weit diese Frequenzen im Spektrum auftreten. Dabei stellt sich heraus, dass nur für sehr wenige Werte für ν_4 eine befriedigende Zuordnung möglich ist. Als solche möglichen Werte für

[1]) EUCKEN, AHRENS, BARTHOLOMÉ und BEWILOGUA, loc. cit.

ν_4 ergeben sich beim SeF_6: 245 und 355, während zwischen diesen beiden keine Frequenz liegt, die mit den gefundenen Obertönen vereinbar ist. Tabelle 1 zeigt diese Zuordnung für den Wert $\nu_4 = 245\ cm^{-1}$.

Tabelle 1.

SeF_6: $\nu_4 = 245\ cm^{-1}$. Festlegung von ν_4 aus den Kombinationstönen.

	gem.	ber.		gem.	ber.
$\nu_2 + \nu_4$	934	907	$\nu_3 + \nu_4$	620	650
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_4$	1594	1615	$\nu_1 + \nu_2 - \nu_4$	1135	1125
$\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$	1370	1358	$\nu_1 + \nu_3 - \nu_4$	—	868
$\nu_2 + \nu_3 + \nu_4$	1320	1312	$\nu_2 + \nu_3 - \nu_4$	—	822
$\nu_5 + \nu_6 + \nu_4$	1476	1493	$\nu_5 + \nu_6 - \nu_4$	1015	1003
$2\,\nu_2 + \nu_4$	1594	1569	$2\,\nu_2 - \nu_4$	—	1079
$2\,\nu_3 + \nu_4$	—	1055	$2\,\nu_3 - \nu_4$	—	565
$2\,\nu_5 + \nu_4$	1155	1167	$2\,\nu_5 - \nu_4$	—	677
$2\,\nu_6 + \nu_4$	1888	1819	$2\,\nu_6 - \nu_4$	1320	1329
$2\,\nu_4 + \nu_5$	946	951	$2\,\nu_4 + \nu_6$	1258	1277

Bei diesem Stand der Dinge ist es sehr wertvoll, dass man auf Grund der spezifischen Wärme eine weitere Aussage über die Normalschwingungen erhält. Nach der PLANCK-EINSTEINschen Formel setzt sich die Schwingungswärme additiv aus den Beiträgen der einzelnen Normalschwingungen zusammen. Gemessen wurde die spezifische Wärme nach der Methode von EUCKEN und WEIGERT[1]). Das Ergebnis bringt Tabelle 2. Die Genauigkeit der Methode reicht nicht aus, um die fehlende Frequenz ν_4 exakt festzulegen. Als Messresultat liefert die Methode nämlich das Produkt aus der spezifischen Wärme und dem Akkomodationskoeffizienten. Letzterer ist nicht genau bekannt, aber bei den vorliegenden Versuchen sicher nahe gleich 1. Da er keinesfalls grösser als 1 sein kann, ergibt sich jedoch streng ein oberer Grenzwert für die gesuchte Frequenz von $270\ cm^{-1}$. Damit ist der optische Wert von 245 festgelegt.

Tabelle 2. Berechnung von C_v von SeF_6 bei $T = 199°$.

	ν	$PE(\nu)$
ν_1	708	0·321
ν_2	662	0·794
ν_3	405	3·074
ν_4	245	4·631
ν_5	461	2·567
ν_6	787	0·675
	$C_s =$	12·057
	$3\,R =$	5·958
	$C_v =$	18·015 ber.
	$C_v =$	17·5 gem.

[1]) EUCKEN, A. und WEIGERT, K., Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 265.

Beim TeF_6 zeigt sich, dass nur eine der beiden Ultrarotfrequenzen in den der Messung zugänglichen Bereich fällt. Diese bestimmt sich zu 752 cm^{-1}. Man steht hier also vor der schwierigeren Aufgabe, zwei unbekannte Frequenzen aus den experimentellen Daten zu bestimmen. Ein Hinweis für die ungefähre Lage von ν_4 und ν_5 erhält man jedoch, wenn man den Gang der Grundfrequenzen von SF_6 nach TeF_6 verfolgt (Fig. 2). Weiterhin liefert die spezifische Wärme den Schwerpunkt der gesuchten Frequenzen. Mit diesen Anhaltspunkten ist es dann leicht möglich ν_4 und ν_5 zu 165 und 370 cm^{-1} festzulegen.

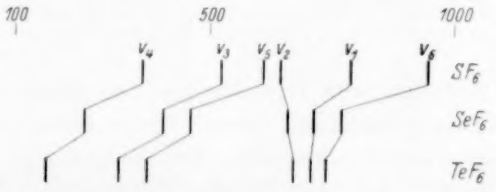


Fig. 2. Die Normalschwingungen der Hexafluoride.

In Tabelle 3 ist die optische Zuordnung durchgeführt, während Tabelle 4 den Vergleich der mit diesen Frequenzen berechneten spezifischen Wärme und dem Messresultat liefert.

Tabelle 3. TeF_6: Festlegung von ν_4 und ν_5 aus den Kombinationstönen.

	gem.	ber.		gem.	ber.
$\nu_2+\nu_4$	832	839	$\nu_3+\nu_4$	478	478
$\nu_1+\nu_2+\nu_4$	—	1540	$\nu_1+\nu_2-\nu_4$	1190	1210
$\nu_1+\nu_3+\nu_4$	1190	1179	$\nu_1+\nu_3-\nu_4$	832	849
$\nu_2+\nu_3+\nu_4$	1155	1152	$\nu_2+\nu_3-\nu_4$	832	822
$\nu_5+\nu_6+\nu_4$	1280	1287	$\nu_5+\nu_6-\nu_4$	—	957
$2\nu_2+\nu_4$	—	1513	$2\nu_2-\nu_4$	1190	1183
$2\nu_3+\nu_4$	752	791	$2\nu_3-\nu_4$	478	461
$2\nu_5+\nu_4$	—	905	$2\nu_5-\nu_4$	—	575
$2\nu_6+\nu_4$	1670	1669	$2\nu_6-\nu_4$	—	1339
$2\nu_4+\nu_5$	—	700	$2\nu_4+\nu_6$	1094	1082
$\nu_1+\nu_5$	1094	1071	$\nu_2+\nu_5$	1046	1044
$\nu_3+\nu_5$	—	683	$3\nu_5$	1110	1110
$2\nu_4+\nu_5$	1740	1772	$2\nu_4-\nu_5$	1046	1032
$2\nu_2+\nu_5$	1670	1718	$2\nu_2-\nu_5$	990	978
$2\nu_3+\nu_5$	990	996			
$2\nu_4+\nu_5$	—	700			
$2\nu_6+\nu_5$	1905	1874	$2\nu_6-\nu_5$	1155	1134
$2\nu_5+\nu_4$	—	905	$2\nu_5-\nu_4$	—	575
$2\nu_5+\nu_6$	1460	1492			
$\nu_1+\nu_2+\nu_5$	1740	1745	$\nu_1+\nu_2-\nu_5$	1046	1005
$\nu_1+\nu_3+\nu_5$	1425	1384	$\nu_1+\nu_3-\nu_5$	—	644
$\nu_2+\nu_3+\nu_5$	—	1357	$\nu_2+\nu_5-\nu_5$	—	674
$\nu_4+\nu_6+\nu_5$	1280	1287	$\nu_4+\nu_6-\nu_5$	547	547

Tabelle 4.

Berechnung von C_v von TeF_6 bei $T = 199°$.

	ν	$PE(\nu)$
ν_1	701	0·331
ν_2	674	0·748
ν_3	313	3·974
ν_4	165	5·299
ν_5	370	3·408
ν_6	752	0·791
	$C_v =$	14·551
	$3R =$	5·958
	$C_p =$	20·509 ber.
	$C_s =$	20·4 gem.

Es sind nunmehr alle Grundfrequenzen festgelegt. Tabelle 5 bringt eine Zusammenstellung dieser Werte sowie die hiermit berechneten ersten Kombinationstöne. Der Vollständigkeit halber sind auch die Werte von SF_6 der Tabelle hinzugefügt. Dass nicht alle erlaubten Obertöne auftreten, liegt daran, dass ihre Intensität zu gering ist, um mit unserer Messanordnung feststellbar zu sein.

Tabelle 5.

	SF_6		SeF_6		TeF_6	
	gem.	korr.	gem.	korr.	gem.	korr.
ν_1	775	790	708	715	701	710
ν_2	645	645	662	662	674	674
ν_3	525	525	405	405	313	313
ν_4	363	363	245	245	165	165
ν_5	617	617	461	461	370	370
ν_6	965	950	787	770	752	740
	gem.	ber.	gem.	ber.	gem.	ber.
$\nu_1 + \nu_5$	1380	1392	1170	1169	1094	1071
$\nu_1 + \nu_6$	1703	1740	1476	1495	1446	1453
$\nu_2 + \nu_4$	— [1]	1008	934	907	832	839
$\nu_2 + \nu_5$	1262	1262	1114	1123	1046	1044
$\nu_2 + \nu_6$	1578	1610	1440	1449	1425	1426
$\nu_3 + \nu_4$	885	888	620	650	478	478
$\nu_3 + \nu_5$	1163	1142	—	866	—	683
$\nu_3 + \nu_6$	—	1490	1209	1192	1046	1065

Nunmehr bleibt nur noch die Aufgabe, die restlichen gemessenen Frequenzen als Kombinations- und Obertöne der Grundfrequenzen zu deuten. Dies ist in Tabelle 6 geschehen.

[1]) Bei Berechnung von $\nu_2 + \nu_4$ ist bei EUCKEN und AHRENS ein Rechenfehler unterlaufen, der hiermit berichtigt sei.

Tabelle 6.

Deutung	SeF_6		TeF_6	
	gem.	ber.	gem.	ber.
$\nu_6 - \nu_3$	—	382	410	439
$\nu_2 - \nu_4$	—	417	496	509
$\nu_4 + \nu_6 - \nu_5$	—	563	547	547
$\nu_2 + \nu_3 - \nu_5$	620	606	—	617
$\nu_2 + \nu_3 - \nu_4$	—	822	832	822
$\nu_1 + \nu_2 - \nu_5$	934	909	1046	1005
$2\nu_4 - \nu_5$	946	955	1046	1032
$\nu_5 + \nu_6 - \nu_4$	1015	1003	—	957
$\nu_1 + \nu_6 - \nu_3$	1114	1090	1136	1140
$2\nu_6 - \nu_5$	1114	1113	1155	1134
$\nu_1 + \nu_2 - \nu_4$	1135	1125	1190	1210
$2\nu_5 + \nu_4$	1158	1167	—	905
$2\nu_3 + \nu_5$	1258	1271	990	996
$2\nu_4 + \nu_6$	1258	1277	1034	1082
$\nu_2 + \nu_3 + \nu_4$	1320	1312	1155	1152
$3\nu_5$	1370	1383	1110	1110
$\nu_1 + \nu_3 + \nu_4$	1370	1358	1190	1179
$\nu_4 + \nu_5 + \nu_6$	1476	1493	1280	1287
$\nu_1 + \nu_3 + \nu_5$	1594	1574	1425	1384
$2\nu_5 + \nu_6$	1720	1709	1460	1492
$2\nu_6 + \nu_4$	1888	1819	1670	1669
$\nu_1 + \nu_3 + \nu_6$	1888	1900	1740	1766
$2\nu_6 + \nu_5$	2020	2035	1905	1874
$2\nu_1 + \nu_6$	2176	2203	2170	2154
$3\nu_6$	2468	2361	2325	2256
$2\nu_6 + \nu_2 + \nu_5$	—	2697	2564	2548

Die in der geschilderten Weise bestimmten Werte für die Grundfrequenzen lassen sich noch nicht ohne weiteres zur Berechnung der intramolekularen Kraftkonstanten heranziehen. Unsere Werte entsprechen nämlich dem Übergang vom nullten zum ersten Schwingungsquant. Da die Berechnungen sich nur mit einem harmonischen Kraftansatz durchführen lassen, müsste man zu einer exakten Berechnung die gefundenen Werte auf den schwingungslosen Zustand extrapolieren, da selbst die Nullpunktsschwingung sehr oft schon beträchtlich anharmonisch ist. Diese Extrapolation ist ohne eine genaue Kenntnis der gesamten Potentialkurve nicht möglich. Es ist jedoch bei den Frequenzen ν_1 und ν_6 auf Grund des Schwingungsbildes möglich, wenigstens eine qualitative Aussage über die Anharmonizitätskorrektion zu machen[1]). Für ν_1 ist anzunehmen, dass die harmonische Frequenz grösser als die reale ist, während für ν_6 das umgekehrte der Fall ist. Über die Grösse der Korrektur lassen sich Anhaltspunkte aus den Obertönen gewinnen, speziell für SeF_6: ν_6 führt das zum korri-

[1]) Siehe etwa E. Teller, Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik, 9, II, S. 87.

gierten Wert von 770, da der Oberton $3\,\nu_6$ direkt auftritt. Die so korrigierten Werte sind in Tabelle 5 mit angeführt. Für die restlichen Frequenzen lässt sich das Vorzeichen der Korrektion nicht so anschaulich ableiten, so dass wir vorgezogen haben, mit den unkorrigierten Werten zu rechnen.

3.

Aus den auf diese Weise erhaltenen Frequenzen ergeben sich die Kraftkonstanten nach EUCKEN und SAUTER auf Grund folgender Gleichungen.

$$m_1 (2\pi\nu_1)^2 = A + 2D + 4E - 4F$$
$$m_1 (2\pi\nu_2)^2 = A + 2D + 4E + 2F$$
$$m_1 (2\pi\nu_3)^2 = -4K = 2B + 4E + 4H + 4J \qquad (I)$$
$$m_1 (2\pi\nu_4)^2 = -2K + 2J - 2H = B + 2E + 4J$$
$$m_1 (2\pi\nu_5)^2 \text{ bzw. } m_1 (2\pi\nu_6)^2 = \frac{1}{2m_0}\{[m_0(A+B+6E) + 2m_1(A+2B)]$$
$$\mp\sqrt{[m_0(A+B+6E) + 2m_1(A+2B)]^2 - 4m_0(m_0+6m_1)(AB+2AE+4BE)}\}.$$

Um eine willkürfreie Berechnung der Konstanten durchzuführen, haben wir die Konstante D, die von Natur klein ist, als Parameter gewählt und in Tabelle 7 die Konstanten für je drei Werte von D berechnet. Die stärkste Abhängigkeit von D zeigen die Konstanten des TeF_6. Wählt man D kleiner als 0·1, so erhält man für A keine reellen Werte mehr[1]). Wesentlich grössere Werte als 0·13 für D sind aber gleichfalls unwahrscheinlich, da dann die anderen Konstanten,

Tabelle 7. Berechnung der Kraftkonstanten.

	SF_6				SeF_6				TeF_6			
	I	II	III	Coul.	I	II	III	Coul.	I	II	III	Coul.
A	3·51	3·44	3·28		3·28	3·68	3·82		3·53	3·95	4·81	
B	1·08	1·24	1·41	1·0	0·67	0·83	0·99	0·81	0·47	0·61	0·827	0·63
D	[0]	[0·15]	[0·3]	0·15	[0]	[0·1]	[0·2]	0·122	[0·1]	[0·13]	[0·2]	0·095
E	0·48	0·43	0·39	0·1	0·465	0·315	0·23	0·081	0·38	0·26	0·01	0·06
$-F$	0·387	0·387	0·387	0·32	0·142	0·142	0·142	0·26	0·092	0·092	0·092	0·2
$-H$	0·11	0·125	0·147	0·075	0·111	0·076	0·074	0·061	0·105	0·077	0·004	0·047
$-J$	0·145	0·16	0·182	0·21	0·232	0·197	0·195	0·17	0·228	0·20	0·127	0·134
$-K$	0·763	0·763	0·763	0·32	0·456	0·456	0·456	0·26	0·281	0·281	0·281	0·2

[1]) In der Tatsache, dass sich das TeF_6-Molekül im Gegensatz zu SeF_6 und SF_6 nur mit bestimmten D-Werten reelle Wurzeln für die anderen Konstanten liefert, kommt, wie uns scheint, zum Ausdruck, dass die Oktaederanordnung bei TeF_6 nicht die gleiche Stabilität besitzt, wie bei den anderen Molekülen. In diesem Zusammenhang war uns eine persönliche Mitteilung von Prof. BRAUNE von grossem Interesse, des Inhaltes, dass das UF_6 nach seinen Messungen keine Oktaederstruktur mehr besitzt, sondern dass hier eine bipyramidale Anordnung der F-Atome vorliegt.

besonders A und E, wie sich beim Vergleich mit den Konstanten der anderen Moleküle zeigt, physikalisch sinnlose Werte annehmen. Auf diese Weise ergibt sich für D ein Wert, der zwischen 0·1 und 0·13 liegen muss. Die D-Werte für die beiden anderen Moleküle können keinesfalls kleiner sein, da es sich bei der Konstanten D um die Wechselwirkung einander gegenüberliegender F-Atome handelt, die entsprechend der Abstandsverminderung vom Te zum S zunehmen muss. Es erscheint auf diese Weise plausibel, die D-Werte zu wählen, die den Spalten II entsprechen.

Setzt man in die nach dem COULOMBschen Kraftansatz berechneten Formeln für die Ladung die volle Elementarladung ein, und legt man die von BRAUNE und KNOKE[1]) gemessenen Abstände zugrunde, so ergeben sich die Kraftkonstanten der vierten Spalten. Man sieht, dass sich eine Reihe von Konstanten recht gut durch das COULOMBsche Kraftsystem darstellen lassen. Das COULOMBsche System reicht jedoch bei SeF_6 und TeF_6 genau so wenig zur gesamten Deutung aus wie beim SF_6. Vor allem ist die Beziehung $K = F$, die für jedes Zentralkraftsystem gelten muss, keineswegs erfüllt. Das hängt damit zusammen, dass gerade diese Konstanten und ebenfalls E relativ

Tabelle 8. Die atomaren Bindungswärmen der Hexafluoride.

$S_{fest} + 3F_2 = 6SF + 262$	kcal	[2])	$Se_{fest} + 3F_2 = SeF_6 + 247$	kcal	[2])
$^1/_2 S_2 = S_{fest} +$	14·5 „	[3])	$^1/_2 Se_2 = Se_{fest} +$	17·2 „	[6])
$S = {}^1/_2 S_2 +$	56·3 „	[4])	$Se = {}^1/_2 Se_2 +$	40 „	[4])
$6F = 3F_2 +$	195 „	[5])	$6F = 3F_2$	195 „	[5])
$S + 6F = SF_6 +$	527·8 kcal		$Se + 6F = SeF_6 +$	499·2 kcal	
88 kcal pro S–F-Bindung			83·2 kcal pro Se–F-Bindung		

I.			II.		
$Te_{fest} + 3F_2 = TeF_6 +$	315 kcal	[2])	$Te_{fest} + 3F_2 = TeF_6 +$	315 kcal	[2])
$Te = Te_{fl} +$	26 „	[7])	$^1/_2 Te_2 = Te_{fl} +$	13 „	[7])
$Te_{fl} = Te_{fest} +$	2 „		$Te_{fl} = Te_{fest} +$	2 „	
$6F = 3F_2 +$	195 „	[5])	$Te = {}^1/_2 Te_2 +$	32·5 „	[4])
			$6F = 3F_2 +$	195 „	[5])
$Te + 6F = TeF_6 +$	538 kcal		$Te + 6F = TeF_6 +$	557·5 kcal	
89·8 kcal pro Te–F-Bindung			92·9 kcal pro Te–F-Bindung		

[1]) BRAUNE, H. und KNOKE, S., Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 308. [2]) YOST, D. M. und CLAUSSEN, W. H., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 885. [3]) PREUNER, G. und SCHUPP, W., Z. physik. Chem. **68** (1910) 129. [4]) CHRISTY, A. und NAUDÉ, S. M., Physic. Rev. **37** (1931) 903. WEIZEL, Bandenspektren, S. 407. [5]) v. WARTENBERG, H., SPRENGER, G. und TAYLOR, J., Z. physik. Chem. BODENSTEIN-Festband (1931) 61. [6]) DODD, L. E., J. Amer. chem. Soc. **42** (1920) 1595. [7]) DOOLAN, J. J. und PARTINGTON, J. R., Trans. Faraday Soc. **20** (1924) 342.

stark von Winkelkräften beeinflusst werden (andererseits zeigt der Absolutwert von K eine gewisse Annäherung an das COULOMBsche System, wenn man von S zu Te übergeht).

Beim Vergleich der Moleküle untereinander zeigt sich vor allem, dass die Konstante A für alle Moleküle nahezu den gleichen Wert hat. Sie entspricht im wesentlichen der direkten Valenzkraft zwischen Zentralatom und Fluor. Eine Analogie zu diesem Befund zeigt das chemische Verhalten, das am eindeutigsten in den atomaren Bildungswärmen zum Ausdruck kommt. Tabelle 8 gibt die Berechnung dieser Grössen aus thermochemischen Daten.

Je nachdem, ob man bei der Verdampfung die Bildung von Te- oder Te_2-Molekülen annimmt, erhält man die Bildungswärmen entsprechend I oder II. Der Unterschied ist geringfügig und kommt für unsere Schlüsse nicht in Betracht.

Herrn Prof. A. EUCKEN sind wir für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für fördernde Diskussion zu besonderem Dank verpflichtet. Der eine von uns (H. SACHSSE) dankt der deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium, das die Durchführung der Arbeit ermöglicht hat.

Assoziation und Molekularpolarisation.

Von

Christian Hennings.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Kiel.)

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 2. 35.)

Aus der Diskussion des Verlaufes der Orientierungspolarisationskurven (Molenbruch 0·01 bis 1) mehrerer Alkohole (Methanol, Äthanol, *n*-Propanol, *i*-Propanol, *n*-Butanol, *t*-Butanol) in den Lösungsmitteln Hexan und Benzol bei den Temperaturen 7° und 30° C werden Aussagen über den Assoziationszustand der Alkohole in Abhängigkeit von Kettenlänge und Verzweigung, vom Lösungsmittel und von der Temperatur gemacht. Die so gewonnenen Anschauungen werden erweitert durch Betrachtung der Mischungswärmen derselben Alkohole mit Hexan und Benzol und durch Diskussion der Resultate von Dichtemessungen und Molekulargewichtsbestimmungen. Schliesslich wird auf Fehlerquellen hingewiesen, die bei der Dipolmomentbestimmung nach der Methode der verdünnten Lösungen beachtet werden müssen. Die Momente von *i*-Propanol und *t*-Butanol werden neu bestimmt zu $1{\cdot}63 \cdot 10^{-18}$ bzw. $1{\cdot}55 \cdot 10^{-18}$ e.s.E. Ferner werden die Dielektrizitätskonstanten der reinen Alkohole bei 7° und bei 30° C mitgeteilt.

I. Einleitung.

Während in den letzten Jahrzehnten unsere Kenntnisse über die Ordnungs- und Bewegungszustände der Moleküle in Gasen und festen Körpern zu einem gewissen Abschluss kamen, steht eine brauchbare Molekulartheorie des flüssigen Zustandes noch aus. Das hat seinen Grund offenbar darin, dass der Begriff der Valenzabsättigung, wie er durch die Vorstellung der Strichvalenz gegeben ist, gerade bei der Betrachtung des flüssigen Zustandes seine Mangelhaftigkeit erkennen lässt.

Ein Ansatzpunkt zur Behandlung des Ordnungszustandes in Flüssigkeiten ist gegeben, wenn es gelingt, die Assoziationsverhältnisse bei Dipolflüssigkeiten exakt zu beschreiben. Nachdem diesbezügliche Versuche von DEBYE[1]) und BRIEGLEB[2]) nicht zu befriedigenden Resultaten geführt hatten, schien ein neuer Weg vorgegeben zu sein, als

[1]) DEBYE, P., Physik. Z. **13** (1912) 97. Zusammenfassende Darstellung siehe Artikel von DEBYE, P. und SACK, H., Handb. d. Radiologie, Bd. 6_2, S. 69. Leipzig 1934. [2]) BRIEGLEB, G., Z. physik. Chem. (B) **10** (1930) 205.

auf Grund von Messungen von SMYTH[1]) und WISS[2]) sich zeigte, dass die Assoziationsverhältnisse der Alkohole in Hexan als Lösungsmittel offenbar einem komplexeren Vorgang entsprechen, als DEBYE und BRIEGLEB angenommen hatten. Nachdem es WOLF und HEROLD[3]) gelungen war, in diesem relativ komplizierten Falle die Assoziation durch Zurückführung auf Dipolrichtkräfte (d. h. auf Betätigung von Restvalenzen) quantitativ zu erfassen, schien es möglich und richtig, die Assoziation der homologen Alkohole in Benzol und Hexan als Funktion von Konzentration und Temperatur auf Grund systematischer und exakter Messungen neu zu diskutieren. Über die der Diskussion der im folgenden zu besprechenden Messungen zugrunde gelegten Voraussetzungen kann hier auf die Darstellung von WOLF und HEROLD[4]) und insbesondere auf die von FUCHS und WOLF[5]), in der bereits Teilergebnisse dieser Arbeit benutzt sind, verwiesen werden.

II. Experimenteller Teil.

Die Bestimmung der zur Berechnung der Molekularpolarisation notwendigen Grössen ε (Dielektrizitätskonstante) und ϱ (Dichte) wurde auf folgende Weise durchgeführt:

Thermostat. Da die Molekularpolarisation bei zwei Temperaturen, 7° C und 30° C, bestimmt werden sollte, waren zwei Thermostaten notwendig, wovon derjenige für 30° C in der üblichen Weise mit Thermoregulator, Relais und Heizkörpern ausgestattet war. Für den Thermostaten von 7° C war eine Kühlung notwendig. Diese wurde durch das Einbringen von Eisstücken erreicht, die so gross gewählt wurden, dass ein über ein Relais geschalteter Metallheizkörper (kleine Wärmekapazität, geringe Trägheit) in der Lage war, die Abkühlung unter 7° C zu kompensieren und so die Temperatur für längere Zeit auf $^5/_{100}$° konstant zu halten.

ε-Messung. Die ε-Messungen wurden mit der von WOLF und GROSS[6]) angegebenen Apparatur ausgeführt, an der folgende Änderungen vorgenommen wurden: An Stelle der auf veränderlichen Spulenhaltern befestigten Ledionspulen wurden, nachdem feste Zylin-

[1]) SMYTH, P. und STOOPS, W. N., J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 3312. Zusammenfassende Darstellung siehe SMYTH, C. P., „Dielectric constant and Molecular Structure". New York 1931. [2]) WISS, G., Kieler Dissertationen 1934. [3]) WOLF, K. L. und HEROLD, W., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 58. [4]) WOLF und HEROLD, loc. cit. [5]) FUCHS, O. und WOLF, K. L., Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik, Bd. 6/I B. Leipzig 1935. [6]) WOLF, K. L. und GROSS, J. W., Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 305.

derspulen eine zu grosse Dämpfung aufwiesen, Ledionspulen auf Pertinaxzylinder aufgebracht und ihrerseits mit Filzpolstern in den abgeschirmten Kästen festgelegt. Danach zeigte die Apparatur hinreichende Unempfindlichkeit gegen Erschütterungen. Zur Erhöhung der Schwingungsintensität kamen statt der 2-Volt-Röhren RE 072 d, die entsprechenden 4-Volt-Röhren RE 074 d zur Verwendung[1]). Als Flüssigkeitskondensator wurde der von WOLF und GROSS[2]) angegebene benutzt, der eine Kapazität von etwa 100 cm besitzt, und mit dem ein ε bis zur Grösse von etwa 4·2 mit Hilfe eines Normalluftkondensators[3]) gemessen werden kann. Zur Messung des ε von Lösungen höherer Konzentration wurde die Innenbelegung gegen zwei kreisscheibenförmige Platten ausgetauscht. Von diesen gab die eine bei einem Durchmesser von 5·8 cm dem Flüssigkeitskondensator eine Kapazität von etwa 40 cm und gestattete ε-Werte bis zu der Grösse 9·0 zu messen; die zweite hatte einen Durchmesser von 1·7 cm; die Kapazität des Flüssigkeitskondensators bei ihrer Verwendung betrug etwa 8 cm; es konnten so ε-Werte bis etwa 40 gemessen werden. Darüberhinaus hatten die kleineren Innenbelegungen den Vorteil, die Dämpfungs- und die dielektrischen Verluste herabzusetzen. Immerhin bereitete es besonders beim Methylalkohol einige Schwierigkeiten, das ε des reinen Alkohols zu messen. Die Messung gelang erst, als der Alkohol wiederholt destilliert worden war und sofort nach der Destillation zur Messung gelangte.

Das ε derselben Lösung wurde in zwei unmittelbar aufeinanderfolgenden Messungen bei beiden Temperaturen bestimmt. Die Messung wurde in folgender Weise durchgeführt. Zunächst wurde die Leerkapazität bei 30° C bestimmt, nachdem der Flüssigkeitskondensator 15 Minuten in dem Thermostaten von 30° C gehangen hatte; sodann wurde er in den Thermostaten von 7° C gehängt, wo nach weiteren 15 Minuten die Leerkapazität ermittelt wurde; dann wurde die im Messkolben schon vorher auf 7° C gebrachte Lösung in den Flüssigkeitskondensator eingefüllt und sofort gemessen; darauf wurde der Flüssigkeitskondensator mit der Lösung in den 30°C-Thermostaten gehängt, wo nach weiteren 15 Minuten die nächste Messung erfolgte. Es war von vornherein nicht zu erwarten, dass die Kapazität des

[1]) Da nämlich die Messungen bis zum reinen Alkohol durchgeführt werden sollten, reichte die Intensität der 2-Volt-Röhren wegen der grossen Dämpfung (ε über 15, merkliche Leitfähigkeit) im Flüssigkeitskondensator nicht aus. [2]) WOLF und GROSS, loc. cit. [3]) Normalluftkondensator von SPINDLER und HOYER, Nr. 767.

Flüssigkeitskondensators bei dieser Handhabung reproduzierbar bleiben würde, jedoch zeigten wiederholte Kontrollmessungen mit reinem Benzol, dass etwaige Kapazitätsschwankungen innerhalb der Messfehler nicht nachgewiesen werden konnten, wobei gleichzeitig festgestellt wurde, dass die Zeit von 15 Minuten zum Temperaturausgleich im Metallkondensator ausreichend war. Indessen lag bei diesem Messgang zwischen der Leerkapazitätsmessung und der Messung der Lösung bei 30° C ein Zeitraum von 30 Minuten, der sich insofern ungünstig auf die Messung auswirkte, als die Frequenz der Schwingungsapparatur einen Temperaturgang aufzeigte, da die Zimmertemperatur während dieser Zeit nicht hinreichend konstant gehalten werden konnte. Ein auf diese Weise in die Messung etwa eingehender Fehler wurde dadurch kompensiert, dass bei jeder Messung gleichzeitig die Lage einer bestimmten Oberschwingung der Apparatur bei nicht angeschaltetem Flüssigkeitskondensator bestimmt, und eine etwaige Lagenänderung der Oberschwingung als Korrektur sinngemäss bei den ε-Messungen zur Anwendung gebracht wurde. Der Flüssigkeitskondensator wurde mit reinem Benzol geeicht, wobei die ε-Werte von HARTSHORN und OLIVER[1]) zugrunde gelegt wurden (siehe Tabelle 1).

Dichtemessung. Die Dichtemessungen wurden mit Hilfe eines Glaspyknometers von 25 cm^3 Inhalt ausgeführt. Auch hier wurden die Messungen bei den beiden Temperaturen unmittelbar nacheinander mit derselben Lösung vorgenommen. Für das Pyknometer wurden für die beiden Temperaturen zwei Eichkurven in der Weise ermittelt, dass abwechselnd je ein Punkt bei 30° C und bei 7° C gemessen wurde. Die Eichpunkte lagen mit befriedigender Genauigkeit auf zwei parallelen Geraden, wodurch erwiesen war, dass das „Arbeiten" des Glases bei dieser Temperaturdifferenz noch keine nachweisbaren Fehler mit sich brachte. In gewissen Zeitabständen nachgelegte Eichpunkte fielen immer mit genügender Übereinstimmung auf die anfangs festgelegten Geraden. Zum Temperaturausgleich in den Thermostaten reichte eine Zeit von 10 Minuten aus. Die bei 7° C und bei 30° C gemessene Dichte von Benzol stimmte mit der von anderen Autoren[2]) gemessenen auf $0{\cdot}2\,‰$ überein (siehe Tabelle 1).

Die konzentrationsabhängigen „Alkoholdichten", deren Verlauf in Fig. 11 dargestellt ist, wurden auf folgende Weise berechnet. Aus

[1]) HARTSHORN, L. und OLIVER, D. A., Proc. Roy. Soc. London (A) **123** (1929) 664.
[2]) YOUNG, LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physik.-chem. Tabellen, 5. Aufl. Bd. I, S. 273.

den Dichtemessungen mit dem Pyknometer waren die Volumina und die zugehörigen Gewichte der einzelnen Lösungen verschiedener Konzentrationen, aus den Einwaagen die Gewichtsverhältnisse vom Alkohol zum Benzol bekannt. Unter der plausiblen Annahme, dass das Benzol seine Dichte nicht mit der Konzentration ändert[1]), liess sich für jede Lösung der Volumenanteil des Benzols am im Pyknometer bestimmten Gesamtvolumen berechnen. Durch Division des Alkoholgewichtsanteiles durch das restliche Volumen wurde dann eine konzentrationsabhängige „Alkoholdichte" gefunden.

Inneres Feld und Molekularpolarisation. Zur Gewinnung der Molekularpolarisation aus den Messdaten (ε und ϱ) wurde die Debyesche Gleichung benutzt. Dazu ist zu bemerken, dass der dort zugrunde gelegte Faktor $4\pi/3$ für das innere Feld exakt nur für Gase und sehr verdünnte Lösungen gilt. Indessen zeigt sich bei Messungen der Molekularrefraktion, die von Poltz[2]) im hiesigen Institut ausgeführt wurden, dass ihr Wert bis zu hochkonzentrierten Lösungen weitgehend konstant bleibt, woraus folgt, dass auch die Konstante des inneren Feldes bis zu hohen Konzentrationen ihre Gültigkeit annähernd behält. Jedenfalls fallen die Abweichungen, die durch sie in den P_1'-Werten bedingt sind, in die Messfehlergrenze[3]). Auf Grund der oben erwähnten Tatsache wurde darauf verzichtet, die Molekularrefraktion jeder einzelnen Lösung zu bestimmen, vielmehr wurde zur Ermittlung der Orientierungspolarisation von den berechneten P-Werten die jeweils aus den Atomrefraktionen (für $\lambda=\infty$) berechnete Molekularrefraktion in Abzug gebracht. Das Ultrarotglied konnte nicht berücksichtigt werden, da dieses (auch aus den Messungen von Miles[4]) u. a.) noch nicht genügend genau berechnet werden kann. Über die Fehlergrenzen in den Molekularpolarisationswerten ist folgendes zu zu sagen. Der Fehler in der Molekularpolarisation[5]) P_1 (der Index 1 bezieht sich auf den Alkohol, der Index 2 auf das Lösungsmittel) und damit in der Orientierungspolarisation P_1', der besonders durch die Fehler in der ε-Messung bedingt ist, beträgt bei Konzentrationen n von über 3 Mol/Liter $\pm 0{\cdot}1$ cm³. Nach kleineren Konzentrationen hin wächst der Fehler, und zwar beträgt er für die hier in Frage kommenden P_1-Werte für $n=1$ $\pm 0{\cdot}4$ cm³, für $n=0{\cdot}5$ $\pm 1{\cdot}0$ cm³ und für $n=0{\cdot}15$ $\pm 2{\cdot}0$ cm³ und wächst noch weiter bei kleineren Konzentrationen. Diese Tatsache hat zwei Ursachen. Einmal liefert die Differenzbildung

$$P_{12}-c_2P_2=c_1P_1$$

[1]) Bei genauerer Diskussion müsste sich auch ein Einfluss der Solvatation auf die Dichte bemerkbar machen, und zwar insbesondere bei grösseren Konzentrationen. [2]) Poltz, H., Kieler Dissertationen 1935. [3]) Siehe auch Messungen der Molekularrefraktion an der stark assoziierten Essigsäure von Allard, R. P. und Wentzke, H. H., J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1693. Weiteres Messmaterial siehe Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik, Bd. 6/I B, Abschn. I. Leipzig 1935. Fuchs, O. und Wolf, K. L. [4]) Miles, J., Physic. Rev. **34** (1929) 964. [5]) Die in dieser Arbeit verwandten Bezeichnungen und Abkürzungen sind dem Artikel von O. Fuchs und K. L. Wolf im Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik, Bd. 6/I B. Leipzig 1935 angeglichen.

(c bedeutet Molenbruch) bei kleinen Konzentrationen sehr kleine Werte, so dass ein verhältnismässig kleiner Fehler in P_{12} einen verhältnismässig grossen Fehler in P_1 verursacht. Zum anderen geht das am ungenauesten bestimmte ε in der Form $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$ in die Berechnung von P_{12} ein. In Fig. 1 ist der Ausdruck $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$ in Abhängigkeit von ε dargestellt. Aus ihr ist leicht ersichtlich, dass der gleiche Fehler

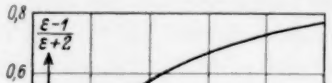


Fig. 1.

in ε bei kleinen ε-Werten einen grösseren, bei grösseren ε-Werten einen kleineren Fehler in $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$ und damit in P_{12} bedingt.

In Tabelle 1 sind die ε-, ϱ- und P-Werte des verwandten Benzols und Hexans zusammengestellt.

Tabelle 1[2]).

		ε	ϱ	P
Benzol bei	7° C	2·308*	0·8926	26·55
„ „	30° C	2·262*	0·8681	26·62
Hexan „	7° C	1·915	0·6794	29·62
„ „	40° C	1·879	0·6588	29·62

Die folgende Tabelle 2 gibt einen Überblick über die bei den Messungen gefundenen ε- und ϱ-Werte der reinen Alkohole.

Tabelle 2.

Alkohol	$\varepsilon_{7°}$	$\varepsilon_{30°}$	$\varrho_{7°}$	$\varrho_{30°}$
Methylalkohol	33·3	30·8	0·8041	0·7825
Äthylalkohol	28·4	25·1	0·8012	0·7815
Propylalkohol	23·1	20·2	0·8144	0·7960
i-Propylalkohol	22·6	19·4	0·7996	0·7776
Butylalkohol	20·0	17·3	0·8195	0·8036
t-Butylalkohol	—	11·7	—	0·7753

[1]) Werte mit * sind die zur Eichung benutzten von Hartshorn und Oliver (loc. cit.).

Die Ergebnisse der Messungen an den Lösungen sind in den Fig. 4 bis 13 zusammengestellt.

Molekulargewichtsbestimmungen. Die in Fig. 12 in Abhängigkeit von der molaren Konzentration aufgetragenen Molekulargewichte von Butanol und *t*-Butanol wurden mit Hilfe der üblichen kryoskopischen Methode nach BECKMANN auf 2 bis 3% genau bestimmt. Als Lösungsmittel wurde Benzol verwandt.

Reinigung der Substanzen. Hexan aus Petroleum von Kahlbaum wurde in derselben Weise gereinigt wie das Heptan bei HEROLD und WOLF[1]). Benzol (zur Molgewichtsbestimmung, Kahlbaum) wurde längere Zeit über Natrium gekocht und abdestilliert, die Mittelfraktion wurde als Lösungsmittel benutzt. Die Alkohole ausser *t*-Butanol wurden purissimum von Kahlbaum bzw. von Schuchardt bezogen, 12 bis 24 Stunden über gebranntem Kalk aus Marmor gekocht und danach zunächst von Magnesiumband, dann von Sulfanilsäure destilliert. *t*-Butanol purus von Schuchardt wurde 12 Stunden über gebranntem Kalk aus Marmor gekocht und dann abdestilliert, wobei in die Zuführungsleitung zum LIEBIG-Kühler eine geheizte Kupferspirale eingeschaltet war, die das Kühlwasser auf etwa 30° C hielt, um ein Festwerden des *t*-Butanols im Kühler zu vermeiden. Die Alkohole wurden zum Teil durch Absorptionsmessungen auf ihren Reinheitsgrad geprüft.

III. Diskussion der Messergebnisse.

Für die Diskussion der Messergebnisse wurden die aus der Molekularpolarisation errechneten $(P_1' + P_{UR}'')$-Werte in Abhängigkeit der molaren Konzentration n in Mol/Liter aufgetragen, weil dann vergleichbare Verhältnisse, d. h. an gleichen Stellen der Kurven gleiche Anzahl *OH*-Gruppen in der Raumeinheit vorliegen und an die von WOLF und HEROLD[2]) und von FUCHS und WOLF[3]) abgeleiteten Beziehungen, die für molare Konzentrationen gelten, angeknüpft werden kann. Dabei sind für die Konzentration 0 die aus den Messungen von MILES (loc. cit.) an den normalen homologen Alkoholen im Dampfzustand berechneten ${}_0P_1'$-Werte (vermehrt um 10% von R_∞) eingetragen; die Vergleichbarkeit ist dadurch gegeben, dass bei unendlicher Verdünnung der Lösungszustand der Alkoholmoleküle ihrem Zustand im Dampf entspricht.

Allgemeiner Kurvenverlauf. Zum Unterschied von Polarisationskurven, wie sie z. B. Benzolderivate[4]) und Ketone[5]) zeigen,

[1]) HEROLD, W. und WOLF, K. L., Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 165. [2]) WOLF, K. L. und HEROLD, W., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 58. [3]) FUCHS, O. und WOLF, K. L., Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik, Bd. 6/I B. Leipzig 1935. [4]) Siehe z. B. DEBYE, P. und SACK, H., Handb. d. Radiologie, Bd. 6_2. Leipzig 1934. [5]) Siehe z. B. WOLF, K. L., Z. physik. Chem. (B) **2** (1928) 39.

die einen monotonen Abfall der P_1'-Werte bei steigender Konzentration aufweisen, und bei denen daher ein Zusammenhang der Molekularpolarisation mit der Assoziation schwer zu diskutieren ist — ob nämlich für den Abfall der P_1'-Werte nur die Bildung von momentlosen Doppelmolekülen oder auch die von Dreier-, Vierer- oder höheren Molekülkomplexen verantwortlich zu machen ist, haben die Polarisationskurven der Alkohole einen etwas komplizierteren Verlauf. Als allgemeines Bild dieser Alkohol-Polarisationskurven soll das eines normalen Alkohols in Hexanlösung zugrunde gelegt werden, wie es z. B. Fig. 2 zeigt. Bei der Betrachtung der relativen und absoluten Änderung dieses Bildes mit Änderung der Temperatur und des Lösungsmittels innerhalb homologer Reihen und bei Kettenverzweigung werden sich dann Gesichtspunkte ergeben, aus denen sich Rückschlüsse auf die Assoziations- und Solvatationszustände der einzelnen Alkoholmoleküle unter den jeweiligen Lösungs- und Temperaturbedingungen ziehen lassen werden. Die Kurve durchläuft bei kleinen Konzentrationen ein Minimum, steigt darauf stark zu einem Maximum an, und sinkt dann monoton ab auf einen Wert, der für den reinen Alkohol unter den Wert für die unendlich verdünnte Lösung sinkt. Nach den Betrachtungen von Wolf und Herold (loc. cit.) ist für die Ausbildung des Minimums die überwiegende Bildung von Quadrupoldoppelmolekülen, für den Wiederanstieg die Bildung von Dreierkomplexen mit einem Moment grösser als $\mu_1 \sqrt{3}$ (μ_1 = Moment der Einfachmoleküle) verantwortlich zu machen[1]). Das Auftreten eines Maximums und der darauf folgende monotone Abfall bis zum reinen Alkohol wird dann durch die Bildung von vier — und höher — molekularen Komplexen hervorgerufen, in denen die einzelnen Moleküle Lagen kleinster potentieller Energie gegeneinander einnehmen; mit steigender Grösse werden die Komplexe symmetrischer und lassen so ein immer kleiner werdendes mittleres Gesamtmoment erwarten.

Temperatureinfluss. Betrachten wir zunächst die Änderung des zugrunde gelegten Kurvenbildes mit steigender Temperatur, so sind zwei Einflüsse zu unterscheiden. Erstens wird bei steigender Temperatur nach der Debyeschen Theorie durch die Temperaturbewegung die Einstellung der Dipole im elektrischen Feld gestört

[1]) Dass bei blosser Berücksichtigung von Einfach-, Zweifach- und Dreifachmolekülen nur je ein Maximum oder ein Minimum zu erwarten ist, und die Bedingungen dafür leiten O. Fuchs und K. L. Wolf im Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik, Bd. 6/I B (Dielektrische Polarisation), Leipzig 1935, ab.

und so ihr Beitrag zur Orientierungspolarisation ganz allgemein verringert. Dieser Temperatureinfluss geht in die DEBYEsche Gleichung mit $1/kT$ ein; er bedingt bei den gewählten Messtemperaturen von 7° C und 30° C einen Unterschied von etwa 8 %, um den die P_1'-Werte bei höherer Temperatur kleiner werden müssten. Viel stärker äussert sich der zweite Einfluss nämlich die entassoziierende Wirkung der bei steigender Temperatur erhöhten kinetischen Energie der stossenden Teilchen, die zur Folge hat, dass die Minima wie die Maxima bei steigender Temperatur abgeflacht werden, wie Fig. 3 es für *n*-Propanol in Hexan zeigt. Dass dieser letztgenannte Einfluss, der bei weitem überwiegende ist, erhellt aus der Tatsache, dass nicht nur die Höhe der Maxima verringert wird, sondern dass auch die Polarisationswerte, wo sie unterhalb des Wertes für vollkommene Entassoziation (P_1'-Wert für unendliche Verdünnung) liegen, nämlich am Minimum, vergrössert werden, da auch die Assoziation zu den momentlosen Doppelmolekülen herabgesetzt wird. Ganz grob gesehen müsste sich die Kurve bei immer höher getriebener Temperatur einer Geraden annähern[1]), durch die der Verlauf der Orientierungspolarisation dargestellt sein müsste, wenn völlige Entassoziation über den ganzen Konzentrationsbereich hinweg erreicht wäre, wenn von der in diesem Zusammenhang nicht interessierenden Verringerung der Absoluthöhe infolge des erstgenannten Einflusses abgesehen wird. Thermodynamisch besagt das, dass bei steigender Temperatur die Massenwirkungskonstanten zum Nachteil der Assoziation kleiner werden müssen. So ist auch zu verstehen, dass das Maximum der Kurven bei 30° C gegen das derjenigen bei 7° C etwas nach höheren Konzentrationen hin verschoben ist, da bei kleinerer Massenwirkungskonstante erst bei höheren Konzentrationen die Maximalkonzentration[2]) an Dreierkomplexen mit grossem Moment erreicht wird.

Lösungsmitteleinfluss. Beim Übergang vom Lösungsmittel Hexan zum Lösungsmittel Benzol sind wiederum zwei unterschiedliche Ursachen für die Änderung des Kurvenbildes zu erwarten. Infolge seiner anisotropen Polarisierbarkeit hat das Benzol auf Grund der

[1]) Wie weitgehend diese Betrachtungsweise mit dem experimentellen Befund übereinstimmt, zeigen Messungen besonders von SMYTH, C. P. und STOOPS, W. N., J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 3312. [2]) Unter Maximalkonzentration soll in diesem Zusammenhang diejenige Konzentration an Dreierkomplexen verstanden werden, bei der das grosse Moment der Dreierkomplexe den grössten Einfluss auf Orientierungspolarisation hat, nämlich am Maximum.

zwischen ihm und den Dipolen der Alkohole auftretenden Induktionskräfte eine stärker entassoziierende Wirkung als das schwerer polarisierbare bzw. bezüglich der Polarisierbarkeit nicht anisotrope Hexan[1]). Der Übergang von Hexan zu Benzol als Lösungsmittel muss sich also in derselben Richtung auswirken wie eine Temperaturerhöhung, d. h. Minima und Maxima werden abgeflacht, die Massenwirkungskonstanten für die Alkoholkomplexbildungen im Benzol werden gegenüber denen im Hexan durchweg herabgesetzt. Diese Tatsache kann auch aus dem Verlauf der Mischungswärmen Alkohol—Hexan und Alkohol—Benzol

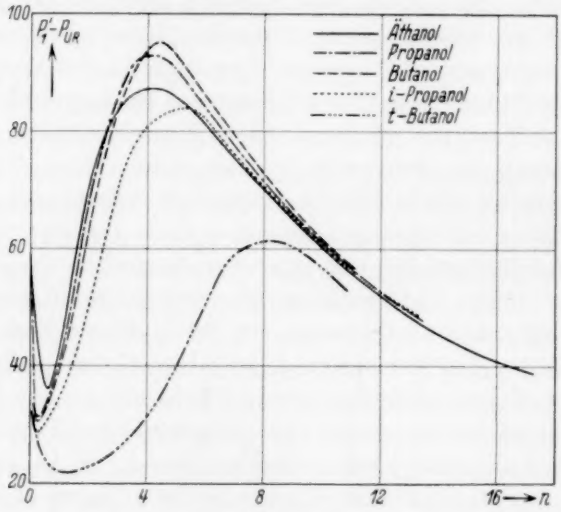


Fig. 2.

erschlossen werden, der im hiesigen Institut von H. PAHLKE[2]) gemessen wurde. Danach tritt im System Alkohol—Hexan schon beim Molenbruch 0·002 ein steiler Abfall der negativ aufgetragenen Mischungswärmen nach grösseren Konzentrationen hin auf, während er beim

[1]) Eine noch stärker entassoziierende Wirkung muss von Lösungsmitteln erwartet werden, die selbst Dipolsubstanzen sind. Alsdann werden die Kräfte zwischen den gelösten Alkoholmolekülen und den Lösungsmitteldipolmolekülen von derselben Art und Grösse wie die zwischen den Alkoholmolekülen wirkenden. Die Polarisationskurve muss annähernd in eine Gerade übergehen. Diese Erwartung wird bestätigt bei Messungen in Äthyläther als Lösungsmittel, die von K. HIGASI (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **24** (1934) 57) ausgeführt wurden. [2]) WOLF, K. L., PAHLKE, H. und WEHAGE, K., Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 1. PAHLKE, H., demnächst erscheinende Kieler Dissertation.

System Alkohol—Benzol erst beim Molenbruch 0·01 einsetzt und sehr viel flacher verläuft. Wie aus Fig. 4 zu ersehen ist, würde der Lösungsmittelwechsel Hexan—Benzol etwa eine Temperaturerhöhung von etwa 25° entsprechen. Damit verbunden sein müsste, wie im vorigen Absatz ausgeführt wurde, eine Verschiebung des Maximums gegen höhere Konzentrationen. Tatsächlich tritt aber, wie aus Fig. 6 ersichtlich, eine Verschiebung nach kleineren Konzentrationen auf. Der Grund für diese Tatsache, sowie für das sehr starke Abflachen bzw. das vollkommene Verschwinden der Minima bei den Orientierungspolarisationskurven der in Benzol gelösten Alkohole muss in einer zweiten mit der ersten parallelgehenden Erscheinung, nämlich der Solvatation gesucht werden, deren Auswirkungen im folgenden untersucht werden sollen.

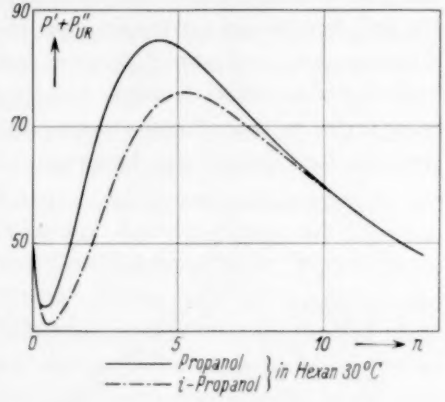


Fig. 3.

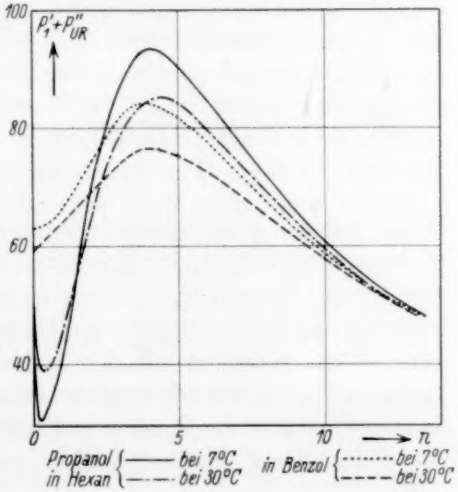


Fig. 4.

Für die Grösse der Massenwirkungskonstante k für irgendeinen Assoziationsprozess ist ausschlaggebend die Differenz der rechnerisch und experimentell definierbaren Wärmetönungen für die hin- und für die rückläufige Reaktion. Lagern sich nun Dipolmoleküle so zusammen, dass ein grösseres Moment entsteht, so werden infolge Induktionswirkung dieses neuen Dipols auf das gut polarisierbare Benzol Kräfte hervorgerufen, die eine starke Solvatation dieses Dipolmolekülkomplexes herbeiführen, wobei eine nennenswerte Solvatationsenergie frei wird, darüber hinaus wird dieser Komplex durch die Solvat-

hülle[1]) gegen Stösse von aussen geschützt und stabilisiert sein. Findet dagegen eine Zusammenlagerung zu dipolosen Komplexen statt, so werden die Kraftwirkungen der entstehenden Quadrupol- oder Oktupolmoleküle auf die Benzolmoleküle ungleich kleiner sein; die frei werdende Solvatationsenergie kann vernachlässigt werden. Da bei dem wenig polarisierbaren Hexan wesentlich kleinere Solvatationsenergien auftreten[2]), ergibt sich folgendes Bild. Die Massenwirkungskonstanten werden hinsichtlich der Bildung von Molekülkomplexen in ihrer Grösse wegen der entassoziierenden Wirkung des Benzols für Benzol als Lösungsmittel gegenüber den k-Werten in

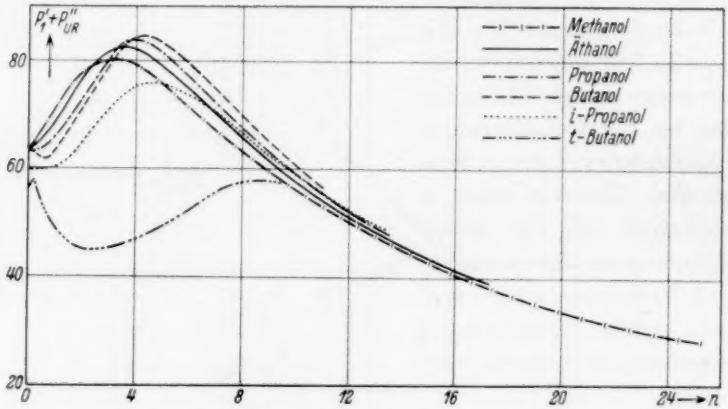


Fig. 5.

Hexan durchweg herabgesetzt, dagegen wird das Verhältnis der Massenwirkungskonstante k_μ für Komplexe mit Moment zu derjenigen k_0 für momentlose Komplexe in Benzol gegenüber dem entsprechenden Verhältnis in Hexan zugunsten der Bildung von Dipolmolekülkomplexen verschoben. Behalten wir den Index μ für Dipolkomplexe und den Index 0 für dipollose Komplexe bei, und kennzeichnen wir mit den Indices H und B die Zugehörigkeit der Massenwirkungskonstanten zu den Hexan- bzw. Benzollösungen, so gilt folgende Beziehung:

$$ {}_Bk_\mu : {}_Bk_0 > {}_Hk_\mu : {}_Hk_0 . $$

[1]) Die starke Solvatation von Dipolmolekülen im Benzol wurde kürzlich bei Messungen der inneren Reibung von J. L. Snoek (Physik. Z. **35** (1934) 911) gefunden. Am hiesigen Institut sind ebenfalls Messungen im Gange, die die Solvatation der Alkohole mit Hilfe der inneren Reibung aufklären sollen. [2]) Siehe Wolf, K. L., Pahlke, H. und Wehage, K., loc. cit.

Das in den Hexankurven auftretende Minimum verschwindet also in Benzol, da bevorzugt Doppelmoleküle mit doppeltem Moment gebildet werden und die Bildung von Dreifach-Dipolmolekülkomplexen schon bei kleineren Konzentrationen merkbar wird[1]). Ebenso ist wegen der begünstigten Bildung der Dreierkomplexe mit grossem Moment im Benzol deren Maximalkonzentration schon bei kleineren Konzentrationen als in Hexan erreicht, das Maximum rückt nach links.

Homologe Reihen. Während sich die vorangehenden Ausführungen auf Betrachtungen eines beliebigen normalen Alkohols unter den verschiedenen Temperatur- und Lösungsbedingungen bezogen, soll im folgenden die Änderung des vorgegebenen Kurvenbildes untersucht werden, die bei Verlängerung bzw. Verzweigung des Alkylrestes des Alkohols auftritt. Sehen wir uns zunächst die Reihe der normalen homologen Alkohole in Hexanlösung an (es muss der Methylalkohol ausgenommen werden, da er mit Hexan eine Mischungslücke bildet, die sich bei den Messtemperaturen etwa vom Molenbruch 0·15 bis zum Molenbruch 0·8 erstreckt[2]) und so die Orientierungspolarisationskurve experimentell nicht bestimmt werden kann). Die Veränderungen, die das Minimum beim Fortschreiten in der homologen Reihe der Alkohole erleidet, wurden bereits auf Grund der Messungen von G. Wiss[3]) von Wolf und Herold[4]) diskutiert. Was das Maximum anbetrifft, so ist an Hand der Fig. 5 festzustellen, dass dieses mit steigender Kettenlänge, also in der Reihenfolge Äthanol, Propanol, Butanol an Höhe zunimmt und nach grösseren Konzentrationen zu verschoben wird. Die steigende Höhe des Maximums kann mit Hilfe folgender Überlegung verstanden werden. Um durch die Dreierkomplexe den starken Anstieg in den Orientierungspolarisationskurven zu erklären, muss angenommen werden, dass sich die *OH*-

[1]) In demselben Sinne würde sich ein von den Alkoholdipolen in der Benzolsolvathülle induziertes Moment bemerkbar machen, da es ja in derselben Richtung liegt wie das induzierende Moment. [2]) Zwischen den kleinen Methylalkoholmolekülen wirken sehr starke Richtkräfte, die nicht wie bei den höheren Alkoholen durch die grösseren Alkylreste abgeschwächt werden. Daher sind die Kräfte zwischen den Methylalkoholmolekülen und den Hexanmolekülen einerseits und den Alkoholmolekülen untereinander andererseits von einem derartigen Grössenunterschied, dass es nicht zur Lösung der Alkoholmoleküle in Hexan kommt. Näheres über Methanol—Hexan wird demnächst berichtet werden. [3]) Wiss, G., Kieler Dissertationen 1934. [4]) Wolf, K. L. und Herold, W., Z. physik. Chem. (B) 27 (1934) 58.

Gruppen der in ihnen assoziierten Alkoholmoleküle so aneinanderlagern, dass ein ziemlich grosses Moment resultiert. Soll dabei ein einigermassen stabiler Komplex gebildet werden, so ist die Annahme plausibel, dass sich die *OH*-Gruppen stäbchenförmig aneinanderlagern, während die Alkylreste wegen der zwischen ihnen wirkenden Dispersionskräfte sich so nebeneinanderlegen, wie es Fig. 6 schematisch zeigt. Damit wachsen bei steigender Länge der Alkylreste die zwischen diesen wirkenden Dispersionskräfte: der Molekülkomplex wird stabiler und kann sich bei Kettenverlängerung in steigendem Masse in der Orientierungspolarisation bemerkbar machen. Der Grund für die Verschiebung des Maximums nach höheren Konzentrationen ist darin zu suchen, dass mit steigender Länge des Alkoholalkylrestes dieser beim Einzelmolekül immer freier beweglich wird, sich also in steigendem Masse bis zu einem gewissen Grade um die *OH*-Gruppe legen und diese an der Assoziation hindern kann. Die Massenwirkungskonstante für die Bildung der Dreierkomplexe wird herabgesetzt, die Maximalkonzentration an Dreiermolekülen wird erst bei höheren Konzentrationswerten erreicht, das bedeutet: das Maximum wird nach rechts verschoben.

An dem monotonen Abfall der Orientierungspolarisationskurven nach Überschreiten des Maximums fällt auf, dass sich die Kurven der drei homologen normalen Alkohole, sowie die des *i*-Propanols bei steigender Konzentration einander immer mehr annähern, um schliesslich von der Konzentration 10 Mol/Liter an fast in eine Kurve zusammenzufallen. Erinnern wir uns daran, dass bei der Auftragung der Orientierungspolarisation das Ultrarotglied nicht in Abzug gebracht wurde, so sehen wir, dass bei eventueller Berücksichtigung dieses Gliedes die Übereinstimmung der Kurven eine noch bessere sein müsste, da die kleinen Abweichungen der Kurven voneinander gerade durch die wachsende Grösse des Ultrarotgliedes mit wachsender Atomzahl im Molekül erklärt werden könnte, wie aus Fig. 5 ersichtlich ist. Diese Tatsache finden wir verständlich, wenn wir, wie am Anfang dieser Diskussion schon ausgeführt, den monotonen Abfall der Kurven nach dem Maximum auf die von der Kettenlänge unabhängige Bildung von „Schwärmen" mit steigender Symmetrie zurückführen, bei denen eine präzise stöchiometrische Zusammensetzung nicht mehr fassbar ist[1]).

[1]) Thermodynamisch wäre hier die Einführung einer Grösse erforderlich, die etwa dem Debye-Hückelschen Aktivitätskoeffizienten an Bedeutung vergleichbar wäre.

Grob betrachtet kann davon gesprochen werden, dass es sich bei diesen Konzentrationen um die „Lösung" von *OH*-Komplexen handelt, während die Alkylreste auch schon wegen ihres mit dem Hexan verwandten Charakters zum Lösungsmittel gerechnet werden können. Damit würde ein Einfluss des Alkylrestes auf den Assoziationszustand der Alkoholmoleküle allmählich entfallen, während die *OH*-Gruppen ja bei allen Alkoholen in derselben Konzentration vorliegen und sich somit in vollkommen gleicher Art assoziieren können[1]).

Im Verlauf der Orientierungspolarisation der homologen normalen Alkohole in Benzol (siehe Fig. 5) zeigt sich bei kleinen Konzentrationen eine Veränderung des Kurvenbildes derart, dass der beim Methanol gradlinige Anstieg zum Maximum, beim Äthanol schon eine schwache Durchkrümmung zur Konzentrationsachse erfährt, die sich beim Propanol noch verstärkt, und sich beim Butanol zu einem ausgeprägten Minimum verschärft. Für das Wegfallen des Minimums in den Benzolkurven war bei der Besprechung des Lösungsmitteleinflusses die Solvatationserscheinung verantwortlich gemacht, die die Bildung von momentbegabten Komplexen begünstigte. Wird nun beachtet, dass bei steigender Länge des Alkylrestes dieser sich in wachsendem Masse um die polare *OH*-Gruppe legen und ihre Solvatation hindern kann, so ergibt sich, dass für höhere Alkohole auch die daraus folgende Bildungsbegünstigung der Molekülkomplexe mit hohem Moment immer mehr verringert wird. Es kann gewissermassen davon gesprochen werden, dass die polare *OH*-Gruppe in erster Sphäre in ihrem hexanartigen Alkylrest, und zwar nach Massgabe seiner Länge „gelöst" ist; die Orientierungspolarisationskurve in Benzol nähert sich infolgedessen in ihrer Gestalt immer mehr dem Typ der Kurven, wie sie in Hexanlösungen gefunden werden, an.

Diese Zusammenhänge werden erhärtet durch Messergebnisse über Mischungswärmen, die von H. Pahlke[2]) am System Alkohol—Benzol und Alkohol—Hexan erhalten wurden. Danach sind die negativen Mischungswärmen von Alkohol in Benzol um etwa 2000 cal kleiner, als die von Alkohol in Hexan. Dieser Unterschied kann nur in dem Sinne gedeutet werden, dass die bei Benzol—Alkohol-Mischung freiwerdende Solvatationsenergie den Absolutbetrag der negativen Mischungswärme, die hauptsächlich der Entassoziation der Alkohol-

[1]) Diese Ansicht steht in guter Übereinstimmung mit Schlüssen, die P. Girard (Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 763) aus Messungen an reinen Alkoholen zieht.

[2]) Siehe Wolf, K. L., Pahlke, H. und Wehage, K., loc. cit.

moleküle zukommt, um ihren Betrag verringert. Ferner zeigt sich, dass der Absolutwert der Mischungswärmen in Hexan in der Reihenfolge Butanol, Propanol, Äthanol, Methanol steigt, während sich diese Reihenfolge bei den Benzol—Alkohol-Mischungswärmen umkehrt. Das bedeutet, dass die Unterschiede der Solvatationsenergien diejenigen der Entassoziationsenergien noch übertreffen, und dass die Solvatationsenergien in der Reihenfolge Butanol, Propanol, Äthanol, Methanol stärker zunehmen, als die Entassoziationsenergien; das ist wiederum nur erklärlich, wenn die Solvatation der *OH*-Gruppe auf Grund obenstehender Erklärung vom Methanol zum Butanol abnimmt. Zur Deutung der weiteren Unterschiede in dem Verlauf der Polarisationskurven der homologen Alkohole in Benzol gelten sinngemäss die für die entsprechenden Hexanlösungen angestellten Betrachtungen.

Zu ergänzen wäre hier noch, dass ein Zusammenfallen der P_1', n-Kurven bei hohen Konzentrationen bei den Lösungen in Benzol nicht in dem Masse zu erwarten ist, wie das bei den Hexanlösungen der Fall ist, da die Ähnlichkeit der Alkylreste mit dem Lösungsmittelmolekülen nicht mehr gegeben ist.

Sterischer Bau. Was im vorangehenden zur Erklärung für die Änderung des Kurvenbildes bei steigender Kettenlänge des Alkoholalkylrestes gesagt wurde, gilt natürlich in erhöhtem Masse für eine Kettenverzweigung. In diesem Falle sprechen Herold und Wolf[1]) von sterischer Hinderung. Wir sehen aus Fig. 3, dass das Minimum wie das Maximum der *i*-Propanolkurve in Hexan gegenüber der des *n*-Propanol augenfällig nach grösseren Konzentrationswerten zu verschoben ist. Dabei ist das Maximum abgeflacht, das Minimum noch vertieft. Daraus ist zu folgern, dass einmal wegen der sterischen Hinderung die Massenwirkungskonstanten für die Bildung der Molekülkomplexe ganz allgemein herabgesetzt sind, so dass die Assoziationsverhältnisse für die Ausbildung des Minimums wie des Maximums erst bei höheren Konzentrationen erreicht werden können. Die Vertiefung des Minimums sowie die Abflachung des Maximums ist leicht aus dem sterischen Bau des *i*-Propanolmoleküls zu verstehen: Der Bildung der momentlosen Doppelmoleküle steht danach nichts im Wege, während sowohl die Bildung von Dipoldoppelmolekülen wie besonders die von Dreiermolekülen mit grossem Moment nach der Art der Fig. 6, schon erheblich erschwert erscheint.

[1]) Herold, W. und Wolf, K. L., Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 194.

Noch ausgeprägter finden wir diese Verhältnisse in Fig. 7 vor, die den Kurvenverlauf für *t*-Butanol in Hexan wiedergibt. Hier erscheint infolge der sehr starken sterischen Hinderung und der damit verbundenen erheblichen Herabsetzung der *k*-Werte die Kurve ausser-

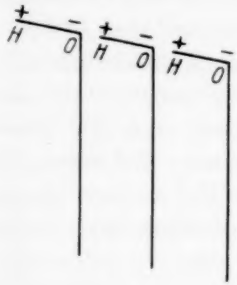


Fig. 6.

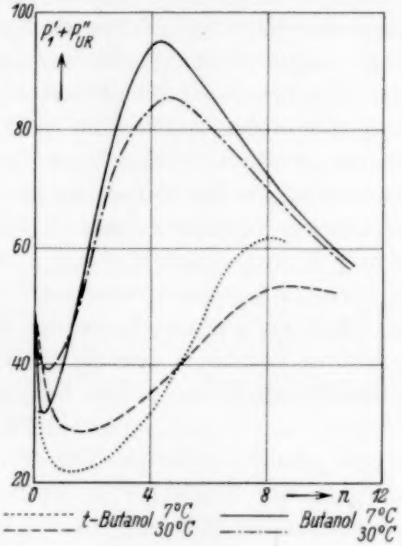


Fig. 7.

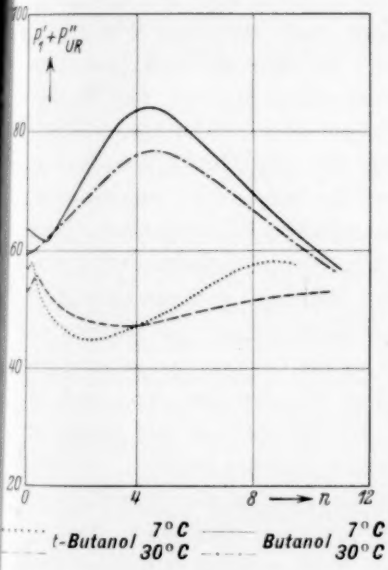


Fig. 8.

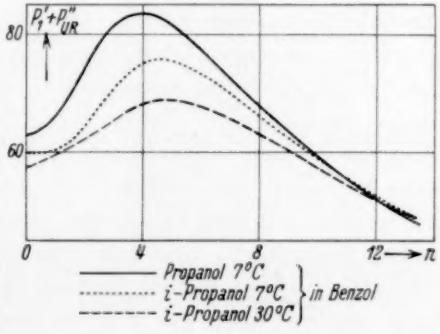


Fig. 9.

ordentlich in Richtung der Konzentrationsachse auseinandergezogen. Dabei ist die Bildung der Dreierkomplexe augenscheinlich schon so sehr beeinträchtigt, dass der P_1'-Wert an der Stelle des Maximums den P_1'-Wert für unendliche Verdünnung kaum noch übersteigt.

Das entsprechende gilt für die *i*-Propanol- und *t*-Butanollösungen in Benzol (siehe Fig. 8 und 9). Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die besonders ausgeprägte Ähnlichkeit der *t*-Butanolkurven in den beiden Lösungsmitteln. Wenn im vorangehenden Absatz in bezug auf die Benzollösungen der Alkohole von einer mit steigender Kettenlänge fortschreitenden „Lösung" der *OH*-Gruppen in den zugehörigen Alkylresten die Rede war, so erscheint diese Anschauung für den *t*-Butylalkohol um so angebrachter, als die *OH*-Gruppe hier fast vollständig von CH_3-Gruppen umgeben ist, worin die obenerwähnte Ähnlichkeit der Kurven ihre Erklärung findet. Ein befriedigender Grund für das Auftreten des kleinen Maximums bei kleinen Konzentrationen in den *t*-Butanol—Benzolkurven konnte nicht gefunden werden, wenn nicht angenommen werden soll, dass bei diesen Konzentrationen die Verhältnisse, vielleicht bedingt durch den Bau des *t*-Butanolmoleküls, für die Bildung von Dipoldoppelmolekülen besonders günstig liegen. Es sei noch kurz auf die Orientierungspolarisationskurven eingegangen, wie sie von WOLF[1]) an Ketonen und von WALLS und SMYTH[2]) an Mercaptanen und Thioäthern gefunden wurden. Die P_1', *c*-Kurven der Ketone, der Mercaptane wie der Thioäther in Benzol zeigen einen monotonen Abfall mit steigender Konzentration, ähnlich wie ihn die Alkohole nach Überschreiten des Maximums zeigen. Es muss also angenommen werden, dass sie bei wachsender Konzentration in steigendem Masse dipollose Komplexe bilden. Ob sich nur Doppelmoleküle oder auch grössere Komplexe bilden, lässt sich mit Hilfe des vorliegenden Materials nicht eindeutig entscheiden. Jedenfalls zeigen die Ketone mit steigender Länge und Verzweigung der an die *CO*-Gruppe gebundenen Alkylreste einen langsameren Abfall der P_1', *c*-Kurven, was sich aus dem Kleinerwerden der *k*-Werte für die Assoziation mit grösserem hindernden Einfluss der länger werdenden Ketten erklärt. In demselben Sinne liegen die Unterschiede in den Kurven der verschiedenen Thioäther, wobei die Mercaptane den Grenzfall darstellen, dass der eine Alkylrest durch ein *H*-Atom ersetzt wird, welches sich nicht mehr assoziationshindernd bemerkbar macht. Daher zeigen erwartungsgemäss die Kurven der Mercaptane einen steileren Abfall als die entsprechenden der Thioäther.

---

[1]) WOLF, K. L., Z. physik. Chem. (B) **2** (1928) 39. [2]) WALLS, W. S. und SMYTH, C. P., J. chem. Physics **1** (1933) 337.

Dichteverlauf. Der Wunsch von einer anderen Seite her einen Einblick in die Assoziationsverhältnisse der Alkoholmoleküle in Lösungen zu erhalten, legte es nahe, eine konzentrationsabhängige Dichte des Alkohols für den jeweiligen Assoziationszustand in der Weise zu berechnen, wie es im experimentellen Teil angegeben wurde. Es war zu erwarten, dass der Assoziationsvorgang mit einer Änderung in der Raumbeanspruchung und damit in der Dichte verknüpft sein würde. Diese Erwartungen zeigen sich in den in Fig. 10 dargestellten Kurven bestätigt: Bis etwa zur Konzentration 3 Mol/Liter zeigen alle diese Kurven einen sehr starken Anstieg. Leider ist es nicht möglich, in diesem Gebiet feinere Unterschiede, sowie den Wert der Dichten bei unendlicher Verdünnung — das wäre die Dichte, die der reine Alkohol

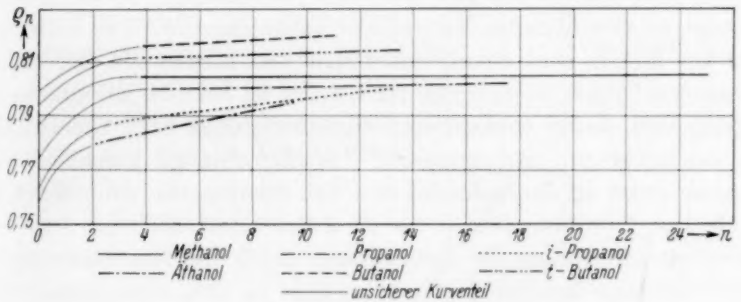


Fig. 10.

haben müsste, wenn er nicht assoziiert wäre — zu diskutieren, da die Messpunkte (wegen Differenzbildung bei der Berechnung) mit einem bei fallender Konzentration wachsenden Fehler behaftet sind[1]). Immerhin ist der steile Anstieg im ersten Teil der Kurven eindeutig. Er tritt in dem Konzentrationsbereich auf, in dem nach dem Verlauf der entsprechenden P_1', n-Kurven eine Assoziation hauptsächlich zu dipollosen Doppelmolekülen angenommen wird. Es ist verständlich, dass gerade beim Zusammentritt der Einzelmoleküle zu den Quadrupoldoppelmolekülen die stärksten Kräfte zwischen den assoziierten Molekülen wirksam sind, und dass daher bei dieser Zusammenlagerung die grösste Raumersparnis d. h. der grösste Dichteanstieg sich bemerkbar machen muss. Im weiteren Verlauf zeigt die Kurve annähernd die Gestalt einer Geraden, deren Neigung gegen die n-Achse von

[1]) Um auch in diesem Gebiet noch Aufklärungen aus dem Dichteverlauf zu erhalten, sind genauere Dichtemessungen im hiesigen Institut in Vorbereitung.

Alkohol zu Alkohol verschieden ist. Die Neigung der Geraden ist am schwächsten beim Methanol (praktisch gleich 0), um dann in der Reihenfolge Äthanol, Propanol, Butanol, *i*-Propanol, *t*-Butanol zuzunehmen. Sie bedeutet, dass nach erfolgter Assoziation zu Doppelmolekülen, die weitere Assoziation zu höheren Molekülkomplexen eine weitere stetige Volumenverringerung mit sich bringt, die um so grösser ist, je länger bzw. je verzweigter der Alkylrest des betreffenden Alkohols ist. Die Erklärung dafür ist folgende. Beim Methanol ist die Assoziation der Einfachmoleküle zu Doppelmolekülen bei der Konzentration 3 Mol/Liter praktisch schon vollständig erfolgt, da die an der *OH*-Gruppe gebundene CH_3-Gruppe zu klein ist, diesen Prozess in irgendeiner Weise zu stören. Die weitere Zusammenlagerung geschieht in der Art, dass sich die schon gebildeten Doppelmoleküle zu den höheren Komplexen zusammentun. Die dabei auftretenden Kräfte sind naturgemäss sehr viel kleiner als die, die zur Bildung der Doppelmoleküle führten, daher ist bei dem letztgenannten Vorgang auch keine nennenswerte Raumersparnis bzw. Dichtesteigerung zu erwarten. Bei grösserer Alkylkettenlänge geschieht zwar die Assoziation zu Doppelmolekülen zur Hauptsache auch schon bei den kleinen Konzentrationen bis zu 3 Mol/Liter, doch ist ihre Vollständigkeit mit steigender Kettenlänge durch die Herabsetzung des *k*-Wertes immer weniger gegeben, so dass es über den ganzen Konzentrationsbereich noch fortgesetzt zur Bildung von Molekülkomplexen aus Einermolekülen kommt, mit der eine stetige Raumersparnis verknüpft ist. Das gilt in stärkerem Masse für Isopropanol und besonders für *t*-Butanol.

Die durchschnittliche Höhe der Dichte steigt, wie nicht anders zu erwarten, mit steigender Anzahl von Atomen im Molekül. Aus der Tatsache, dass Methanol dabei herausfällt und eine durchschnittlich grössere Dichte als Äthanol hat, ist zu schliessen, dass die Raumersparnis, die die besonders starken Dipolkräfte des überdies fast kugelsymmetrischen Methanols bei der Assoziation erzielen, die Dichteerhöhung übertrifft, die der Einbau einer CH_3-Gruppe in das Molekül mit sich bringt. Die geringste Durchschnittsdichte weisen *i*-Propanol und *t*-Butanol auf, was seine Ursache darin hat, dass die verzweigten Ketten einer Volumenkontraktion bei der Assoziation in besonderem Masse entgegenstehen. Diese aus dem Dichteverlauf sich ergebenden Folgerungen stützen die Schlüsse, die aus der Gestaltung der P_1', n-Kurven innerhalb der homologen Reihen gezogen wurden.

Molekulargewichtsverlauf. Einen weiteren Einblick in Assoziationsverhältnisse gewähren die Ergebnisse von Molekulargewichtsbestimmungen, die an Butanol und *t*-Butanol angestellt wurden. Dazu wurde die kryoskopische Methode nach BECKMANN gewählt, weil hierbei, wenn Benzol als Lösungsmittel verwandt wird, die Messtemperatur in der Nähe der Temperatur von 7° C liegt, bei der eine Reihe von ε-Messungen vorgenommen wurden. Da sich die Assoziationsverhältnisse mit der Temperatur, wie gezeigt, recht erheblich ändern, schien es unangebracht, die Messungen für Konzentrationen oberhalb 1 Mol/Liter weiter durchzuführen, weil die Messtemperatur der kryoskopischen Messungen sich wegen der steigenden Gefrierpunktserniedrigung bei höheren Konzentrationen immer mehr von der der Polarisationsmessungen entfernt. Aus den in Fig. 11 dargestellten Kurven ist zu ersehen, dass das Molekulargewicht mit steigender Konzentration sehr stark zunimmt und zwar bei *n*-Butanol bedeutend stärker als beim *t*-Butanol, was eine weitere Stütze für die aus der Diskussion der Orientierungspolarisationskurven gefolgerten Tatsachen bedeutet. Derartige Molekulargewichtsbestimmungen wurden mit demselben Ergebnis ausgeführt von BECKMANN[1]), MICHALY[2]), BILTZ[3]), PATERNÓ[4]) und AUWERS[5]).

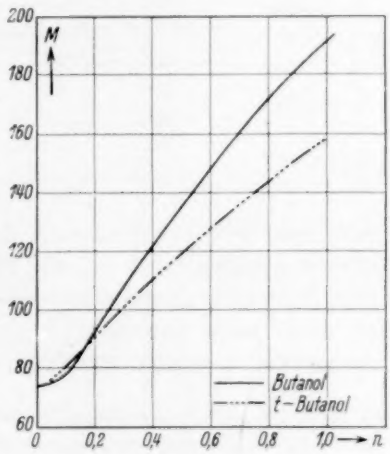


Fig. 11.

IV. Weitere Ergebnisse.

Fehler bei der Dipolmomentbestimmung. Aus den vorangehenden Betrachtungen über den Verlauf der Orientierungspolarisation der Alkohole folgt, dass bei der Bestimmung von Dipolmomenten nach der Methode der verdünnten Lösungen Vorsicht am Platze ist, wenn eine Substanz untersucht wird, die stark zur Assoziation neigt, was bei Dipolsubstanzen insbesondere in dipollosen und wenig polari-

[1]) BECKMANN, Z. physik. Chem. **2** (1888) 714. [2]) MICHALY, Z. physik. Chem. **24** (1897) 13. [3]) BILTZ, Z. physik. Chem. **29** (1899) 250. [4]) PATERNÓ, Gazz. chim. Ital. **19** (1899) 44. [5]) AUWERS, Z. physik. Chem. **12** (1893) 689.

sierbaren Lösungsmitteln immer erwartet werden muss[1]). Besondere Beachtung verdient in diesem Zusammenhang die Tatsache, dass aus Gründen, auf die im experimentellen Teil näher eingegangen wurde, der Fehler in den P_1'-Werten nach kleineren Konzentrationen hin ansteigt und so eine Extrapolation auf unendliche Verdünnung erschwert, wie es Fig. 12 und 13 veranschaulichen, in die die Fehlergrenzen eingezeichnet wurden. Aus ihnen geht hervor, dass speziell

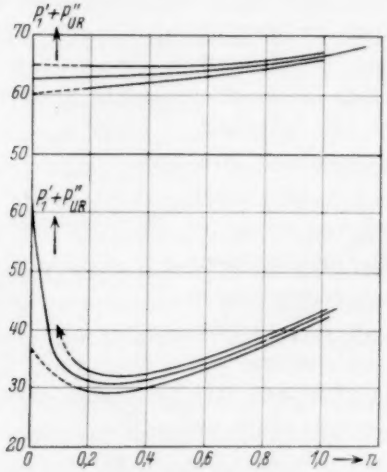


Fig. 12 und 13.

bei Hexanlösungen stark assoziierter Substanzen ein durch Extrapolation gewonnener ${}_0P_1'$-Wert keinerlei Anspruch auf Genauigkeit mehr erheben kann[2]).

Dipolmomentmessungen. Die Momente von *i*-Propanol und *t*-Butanol wurden aus den auf unendliche Verdünnung extrapolierten P_1'-Werten bei 7° C und bei 30° C (Fig. 9 und 10) bestimmt. Die gefundenen Momentwerte für *t*-Butanol sind in einem die Messfehler

[1]) Siehe darüber auch Fuchs, O. und Wolf, K. L., Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik, Bd. 6/I B, § 28. Leipzig 1935. Dort auch Angabe von weiterer Literatur.

[2]) Bei besonders stark assoziierenden Substanzen, wie Essigsäure, reicht die entassoziierende Wirkung des Benzols noch nicht aus, um bei kleinsten Konzentrationen eine völlige Trennung der Essigsäuredoppelmoleküle zu bewirken, das geschieht erst bei Verwendung von Dioxan als Lösungsmittel, wo vor allem die Teilmomente $C-O$ eine Rolle spielen. Siehe z. B. Wolf, K. L., Physik. Z. **31** (1930) 227 und Wilson, C. P. und Wentzke, H. H., J. chem. Physics **2** (1934) 546.

übersteigendem Masse kleiner, als die von DONLE[1]) angegebenen. Der Unterschied ergibt sich aus der Tatsache, dass DONLE nur Lösungen bis herunter zum Molenbruch 0·03607 gemessen hatte, während der in Fig. 9 sich zeigende Wiederabfall der P_1', c-Kurve erst beim Molenbruch 0·02 bzw. 0·015 auftritt und daher bei den Messungen DONLES nicht mit erfasst wurde. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

		${}_0P_1' + P_{UR}''$	P_{UR}''[2])	${}_0P_1'$	$\mu_T \cdot 10^{18}$ e.s.E.	Mittelwert $\mu \cdot 10^{18}$ e.s.E.
i-Propanol	7° C	60·0	2·5	57·5	1·61	1·63 ± 0·02
„	30° C	57·5	2·5	55·0	1·64	
t-Butanol	7° C	56·5	3·3	53·2	1·55	1·55 ± 0·02
„	30° C	52·5	3·3	49·2	1·55	

Herrn Prof. K. L. WOLF danke ich für sein stets förderndes Interesse an der vorliegenden Arbeit, sowie für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Ferner sei der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft der Dank ausgesprochen für die Überlassung eines Teiles der Apparatur und für die Mittel zur Beschaffung mehrerer Substanzen.

[1]) DONLE, H. L., Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 326. [2]) P_{UR}'' wurde in üblicher Weise mit 15% der aus den Atomrefraktionen berechneten Molekularrefraktion P_{El}'' angesetzt.

Optische Untersuchungen am System Aldehyd—Alkohol in indifferenten Lösungsmitteln.

Von

O. Grabowsky und W. Herold.

(Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Universität Kiel.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 2. 35.)

Auf Grund von Absorptionsmessungen an Lösungen von Alkohol und Aldehyd in indifferenten Solventien wird der Reaktionsmechanismus der Halbacetalbildung diskutiert. Der Einfluss der zwischenmolekularen Kräfte (Solvatation und Assoziation) auf den Reaktionsverlauf tritt bei Variation des Lösungsmittels, der Reaktionskomponenten und der Temperatur in Erscheinung. Für niedere Temperaturen (273°) kann die Existenz einer instabilen Additionsverbindung aus 1 Halbacetal + 1 Alkohol nachgewiesen werden. Schliesslich wird die Bildungsenergie des Halbacetals mitgeteilt.

Einleitung.

In einer Reihe von Veröffentlichungen[1]) wurde über die Ultraviolettabsorption von Carbonylderivat—Alkohol-Systemen berichtet. Von speziell chemischem Interesse ist an diesen Untersuchungen die Möglichkeit, die Bildung der chemisch nicht isolierbaren Alkoholate und Hydrate der Carbonylderivate quantitativ zu verfolgen. Untersuchungen dieser Art kommt deswegen ein besonderes Gewicht zu, weil einerseits die Möglichkeit geboten ist, an einem einfachen Beispiel den Reaktionsmechanismus in Lösungen und den Lösungsmitteleinfluss eingehend zu untersuchen, andererseits weil gerade die Kenntnis von chemisch nicht isolierbaren, aber stöchiometrisch wohl definierten Valenzverbindungen für die verschiedensten Prozesse wichtig ist.

Als hauptsächlichste Ergebnisse der bisherigen Messungen, die alle an alkoholischen oder wässerigen Lösungen der Carbonylderivate vorgenommen wurden, sind zu nennen:

---

[1]) Wolf, K. L., Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 39. Herold, W. und Wolf, K. L., Z. physik. Chem. (B) **5** (1929) 124; **12** (1931) 165 und 194. Herold, W., Diss., Karlsruhe 1930. Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 213; **18** (1932) 265. Z. Elektrochem. **38** (1932) 633 und **39** (1933) 566. Volckert, G., Diss., Kiel 1931.

1. Der direkte Nachweis der Halbacetalbildung und der Beweis für das Vorliegen einer Valenzverbindung,

2. die quantitative Erfassung der sterischen „Hinderung" und „Abschirmung", gemessen an der Absorptionsverschiebung, und

3. die Feststellung des Zusammenhanges zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Grad der Umsetzung einerseits und Abschirmung der reaktionsfähigen Gruppen und elektrischer Natur der Substituenten an den reaktionsfähigen Gruppen andererseits.

Ferner hatte sich ergeben, dass auch die Umsetzung gleicher Mengen Alkohol und Aldehyd in indifferenten Lösungsmitteln zu messbaren Mengen Halbacetal führt. Da hierdurch verschiedene Fragestellungen vereinfacht und neue Gesichtspunkte gegeben wurden, erwiesen sich solche Untersuchungen an Lösungen in indifferenten (d. h., weder mit dem Aldehyd noch dem Alkohol oder ihrem Reaktionsprodukt in chemische Reaktion tretenden) Solventien als fruchtbar, wobei festzustellen waren:

1. Der Einfluss der dielektrischen Struktur des Lösungsmittels auf Geschwindigkeit und Grad der Umsetzung,

2. Anhaltspunkte für den Verlauf der Reaktion aus der empirisch zu ermittelnden Beziehung zwischen den Konzentrationen der Anfangs- und Endprodukte,

3. der Einfluss der Abschirmung auf den Grad der Umsetzung, der in diesen Messungen eindeutiger zum Ausdruck kommen muss, als wenn der Alkohol zugleich Reaktionspartner und Lösungsmittel ist.

Ergebnisse der Untersuchungen an Aldehyd—Alkohol-Systemen in indifferenten Solventien.

1. Einfluss der dielektrischen Struktur des Lösungsmittels.

Die Untersuchungen der Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Alkohol und Chloral nach der bekannten[1]) optischen Methode[2]) haben

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 290. [2]) Die Messmethodik konnte erheblich vervollkommnet werden, weil bei dem lichtstarken Zeissspektrographen die Kassettenverschiebung in einer Aufnahmefolge jeweils durch Anschlag festgelegt ist, so dass die Einstellung zur nächsten Aufnahme nur etwa $^1/_{10}$ Sekunde dauert. Es war so möglich, bei konstantem Sektorwinkel und gleicher Küvette alle 10 bzw. 5 Sekunden (beginnend 11 Sekunden nach Ansetzen der Lösung) Aufnahmen zu machen. Auf der Photoplatte wurde dann die Zeit abgelesen, zu welcher eine Aufnahme das Maximum der Extinktionskurve zeigen würde, d. h. zu welcher die durch die Beziehung $c_t = \frac{k_0 [\log J_0/J]_t}{d}$ vorgegebene Konzentration c_t erreicht ist.

ergeben, dass die Umsetzung um so langsamer verläuft, je polarer und polarisierbarer die Lösungsmittelmoleküle sind. Tabelle 1, welche die Halbwertszeiten enthält, zeigt, dass die Umsetzung am raschesten verläuft in Hexan und Cyclohexan, zwei unpolaren wenig polarisierbaren Stoffen. Dann folgt Tetrachlorkohlenstoff, dessen Molekül als Ganzes zwar unpolar ist; doch werden die grossen $C-Cl$-Bindungsmomente trotz der starken innermolekularen Absättigung sich bei den sehr kleinen zwischenmolekularen Abständen noch bemerkbar machen. Im dann folgenden Cyclohexen liegt eine unpolare, aber relativ leicht polarisierbare Substanz vor. Die weiteren Lösungsmittel sind alle polar. Bemerkenswert ist dabei einmal, dass die Reaktion in Propionsäureester langsamer verläuft als in Kohlensäureester, bei welchem durch Einstellung der Teilmomente in Lagen kleinster potentieller Energie eine weitgehende innermolekulare Absättigung der Dipolfelder stattfinden dürfte, sowie dass das nach makroskopischen Messungen unpolare Dioxan sich durchaus ätherähnlich verhält, da infolge der grossen innermolekularen Entfernung der beiden O-Atome voneinander die gegenseitige Absättigung der beiden Äthermomente nur gering ist[1]).

Tabelle 1[2]). Halbwertszeit der Reaktion Chloral + Äthanol (Anfangskonzentration je 0·1 mol.).

Solvens	Halbwertszeit
Cyclohexan	36 sec
Hexan	40 „
Tetrachlorkohlenstoff	50 „
Cyclohexen	2 min 30 sec
Chloroform	3 min
Kohlensäureester . .	18 min 25 sec
Propionsäureester . .	70 min
Dioxan	101 „
Äther	375 „

Einen tiefergehenden Einblick in die Gründe, welche diese Verzögerung des Reaktionsablaufes durch stärkere zwischenmolekulare Solvenskräfte bedingen, kann man aus einer Diskussion der Gleichgewichte erwarten. Zu diesem Zweck seien die durch die Solvensmoleküle bedingten Differenzen zwischen einer Reaktion in Gasphase und in Lösung kurz besprochen (in Tabelle 2 zusammengefasst),

[1]) Vgl. Herold, W., Z. physik. Chem. (A) **171** (1935) 463. [2]) Die Tabelle ist nach Werten, welche der Kieler Dissertation 1935 von G. Buthmann entnommen sind, zusammengestellt.

Tabelle 2.
Einfluss des Lösungsmittels auf den Ablauf der Reaktion.

	Molekularphysikalischer Grund	Folge für den Reaktionsmechanismus	Einfluss auf Reaktionsausbeute
I. Ohne zwischenmolekul. Kräfte	a) Kleinere freie Weglänge	Reaktionsfähige Moleküle bleiben länger zusammen	Bessere Ausbeute
	b) Kleinere freie Weglänge	Seltene Stösse zwischen verschiedenen Molekülen	Schlechtere Ausbeute
	c) Kleinere freie Weglänge	Praktisch stets Dreierstöße (Abführen der Reaktionswärme)	Bessere Ausbeute
II. Folge von zwischenmolekul. Kräften	a) Herabsetzung der zwischenmol. Kräfte	Geringere Bildung von Komplexen zwischen reaktionsbereiten Molekülen	Schlechtere Ausbeute
	b) Solvatation an polar. Gruppen	Kleinere Zahl der günstigen Stösse	Schlechtere Ausbeute
	c) Solvatation an polar. Gruppen	Abfangen stärkerer Stösse durch Solvathülle	Bessere Ausbeute
	d) Deformation	Änderung der Aktivierungsenergie	?

speziell für den Fall, dass aus zwei Molekülen A und B ein Molekül AB entsteht (Beispiel der Halbacetalbildung).

Wird zunächst von allen zwischenmolekularen Kräften abgesehen, (1), also nur die durch die blosse Existenz der Solvensmoleküle verursachte Verkleinerung der freien Weglänge der gelösten Moleküle betrachtet, so bedingt das einerseits (a), dass zwei reaktionsfähige Moleküle A und B, die sich einmal getroffen haben, längere Zeit beieinander verweilen und häufig zusammenstossen, andererseits (b), dass ein Molekül A seltener als in Gasphase mit verschiedenen Molekülen B zusammenstösst. Würde nun in der Gasphase fast jeder günstige Stoss[1]) zur Reaktion führen, so würde (1b) die Reaktionsausbeute verringern, während (1a) ohne Wirkung ist; wenn dagegen die Stossausbeute in Gasphase klein wäre, so würde die verschiedene Verteilung der Stösse ohne Belang sein, wenn nicht zwei beieinander liegende Moleküle sich infolge des Orientierungseffektes im Laufe der quasi-Oszillationsbewegungen so ausrichten würden, dass die Zahl der günstigen Stösse grösser ist als in Gasphase, d. h. in diesem Fall

[1]) Unter günstigen Stössen sind im folgenden solche verstanden, bei denen die Moleküle mit den reaktionsfähigen Gruppen aufeinander treffen.

bewirkt (1a) eine bessere Reaktionsausbeute. Schliesslich ist noch (1c), die Zahl der Zusammenstösse mit Solvensmolekülen so gross, dass praktisch nach jeder Umsetzung die Reaktionsenergie abgeführt wird, bevor ein spontaner Wiederzerfall eintritt (Vergrösserung der Reaktionsausbeute gegenüber der Gasphase).

Während die bisher genannten Effekte (1) für alle Lösungsmittel (abgesehen von solchen mit plattenförmigen Molekülen wie z. B. Benzol) etwa gleich sind, zeigen die folgenden (2) eine Abhängigkeit von der Stärke der zwischenmolekularen Kraftfelder.

(a) Durch die Solvatation werden die von den gelösten Molekülen ausgehenden Kraftfelder verändert, und zwar im allgemeinen abgeschwächt, so dass die Bildung von Assoziationskomplexen — meistens eine Vorbedingung zur Reaktion — herabgesetzt wird. Da die Solvatation vorwiegend an den polaren Gruppen erfolgt, die zugleich die reaktionsfähigen Gruppen darstellen, wird (b) die Zahl der günstigen Stösse vermindert gegenüber der Gasphase, wo die Abschirmung dieser Gruppen lediglich durch den Molekülbau bedingt ist. Ist die Solvatationsenergie gross, sind also die gelösten Moleküle von einer gut haftenden und nur geringe Relativbeweglichkeit zum Zentralatom zeigenden Solvathülle umgeben, welche die Energie stark stossender Moleküle abfängt und verteilt (c), so werden ausserordentlich hohe Energieübertragungen nur selten vermittelt; infolgedessen wird bei dem vorliegenden Reaktionstyp der in Gasphase sicherlich häufig auftretende Zerfall des Vereinigungsproduktes infolge von Stossaktivierung durch abnorm rasch bewegte Moleküle in flüssiger Phase viel geringere Wahrscheinlichkeit haben. Schliesslich (d) wird die zur Einleitung der Einzelprozesse erforderliche Aktivierungsenergie durch das Solvensfeld verändert; ob eine Vergrösserung oder Verkleinerung stattfindet, ist nicht vorauszusagen.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass sowohl die Bildung als auch der Zerfall des Halbacetals um so langsamer verlaufen muss, je polarer das Lösungsmittel ist, entsprechend dem experimentellem Befund.

Dagegen sind die Verhältnisse, zumal da zu den bisher diskutierten Solvenseinflüssen noch die Verschiedenheit der Komplexbildung der gelösten Moleküle untereinander kommt, so kompliziert, dass aus der in Tabelle 3 ersichtlichen Begünstigung der Gleichgewichtsaldehydmenge durch polare Lösungsmittel nicht ohne weiteres Schlüsse gezogen werden können.

Tabelle 3. Halbacetal-Gleichgewichtskonzentration in Molprozenten der Aldehydanfangskonzentration (Aldehyd und Alkohol zu Beginn je 0·5 mol.). $T = 18°$. (Werte von G. Wiss, Diss., Kiel 1934.)

Lösungsmittel → / Alkohol ↓	Hexan	Cyclohexan	Äther	Chloroform
Methanol	48%	47%	39%	38%
Äthanol	40%	40%	31%	30%
Propanol	38%	34%	30%	26%
i-Propanol	25%	22%	17%	16%
i-Butanol	20%	22%	12%	8%

Tabelle 3a. Gleichgewichtskonzentration in Prozent der in Hexan als Solvens gemessenen Konzentration. $T = 18°$. (Werte von G. Wiss, loc. cit.)

Lösungsmittel → / Alkohol ↓	Hexan	Cyclohexan	Äther	Chloroform	Äther $T = 0°$
Methanol	100	98	81	79	40
Äthanol	100	100	77	75	34
Propanol	100	90	79	69	24
Butanol	—	—	—	—	23
i-Propanol	100	88	68	64	20
i-Butanol	100	110	60	40	—

Einige Vereinfachungen bringt Tabelle 3a: Dadurch, dass für jeden Alkohol die Messungen bezogen werden auf die Gleichgewichtslage dieses Alkohols in ein und demselben Solvens (Hexan), ist die verschiedene Konfiguration der Alkohole soweit ausgeschaltet, als sie in Gasphase einen Einfluss auf die Wahrscheinlichkeit günstiger Stösse und auf die Stabilität des Halbacetals hat. Alle Auswirkungen von (1) bleiben unberücksichtigt, ferner auch (2c), da die Zugänglichkeit der polaren Gruppen (*OH*— und —*O*—) des Halbacetals relativ wenig von der Struktur des Alkohols beeinflusst wird. Aus demselben Grunde ist auch die Änderung der Aktivierungsenergie des Halbacetalzerfalls durch das Solvens nur in geringem Masse von der Alkoholstruktur abhängig. Da der Aldehyd in allen Messreihen derselbe ist, bleibt von den unter (2d) genannten Effekten lediglich die Grösse der Beeinflussung der Aktivierungsenergie des Alkohols durch das Solvens eine Funktion der Molekülstruktur; dabei ist nicht vorauszusagen, ob in dem polaren Solvens eine Erhöhung oder Verminderung der Gleichgewichtsaldehydmenge resultiert; unabhängig von der Richtung wird

die Beeinflussung um so grösser sein, je geringer die Abschirmung der *OH*-Gruppe ist.

Dagegen kann der Einfluss von (2a) und (2b) im voraus abgeschätzt werden: Die unverzweigten Alkohole sind in nicht polaren Lösungsmitteln stärker unter sich assoziiert als die verzweigten, und zwar unter weitgehender Bevorzugung der Komplexe mit kleinem Moment[1]); der Übergang zum polaren Solvens, d. h. Entassoziation und Komplexbildung mit den Lösungsmittelmolekülen, bedingt also für die nicht verzweigten Alkohole eine geringere Erhöhung der Abschirmung und Absättigung der *OH*-Gruppen und damit eine geringere Vermehrung der Gleichgewichtsaldehydmenge als für die verzweigten Alkohole, d. h. (2a) und (2b) lassen erwarten, dass bei dem Übergang vom nichtpolaren zum polaren Solvens die Gleichgewichtsaldehydmenge in um so stärkerem Masse zunimmt, je besser die Alkohol—*OH*-Gruppe durch Kohlenwasserstoffreste abgeschirmt ist. Tabelle 3a zeigt einen Gang in dem oben genannten Sinn, so dass die Auswirkung von (2d) bezüglich der Alkohole entweder konform geht mit (2a) und (2b) oder entgegengesetzte, aber erheblich schwächere Wirkung hat als die beiden letztgenannten.

Eine andere Deutungsmöglichkeit der Tabelle 3a wird im folgenden Abschnitt gegeben.

2. Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von Konzentration und Temperatur.

Wenn die Umsetzung nach dem Schema

$$1\ \text{Aldehyd} + 1\ \text{Alkohol} = 1\ \text{Halbacetal}$$

verlaufen würde, müsste für das Gleichgewicht die Beziehung

$$\frac{c_A \cdot c_B}{c_{AB}} = k \tag{1}$$

bzw.

$$\frac{(c_{A_0} - c_{B_0} + c_B) \cdot c_B}{c_{B_0} - c_B} = k \tag{2}^{2})$$

gelten, worin c_A, c_B und c_{AB} die Gleichgewichtskonzentrationen von Alkohol, Aldehyd und Halbacetal bedeuten und der Index 0 die Anfangskonzentrationen bezeichnet. Untersuchungen am System Chloral—Isopropanol in Hexan haben jedoch ergeben, dass die nach

[1]) Vgl. Wolf, K. L. und Herold, W., Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 58. Orientierungspolarisation + Ultrarotglied beträgt in dem betreffenden Konzentrationsbereich (in Hexan) für Methanol 35, für unverzweigte Alkohole 41, für verzweigte Alkohole 45 statt der bei unendlicher Verdünnung gemessenen Polarisation von 50 $cm^{1/2}\,g^{1/2}\,sec^{-2}$/Mol. [2]) Bekannt sind ja nur c_{A_0}, c_{B_0} und c_B.

Gleichung (2) berechnete Massenwirkungskonstante eine lineare Funktion der Summe der Anfangskonzentrationen ist (vgl. Fig. 1 und Tabelle 4 und 4a), so dass die Gleichung

$$\frac{(c_{A_0}-c_{B_0}+c_B)\,c_B}{c_{B_0}-c_B} = a + b\,(c_{A_0}+c_{B_0}) \qquad (3)$$

gilt. Diese Beziehung gibt auch die an anderen Alkohol—Aldehyd-Systemen bei verschiedenen Temperaturen gewonnenen Messergebnisse

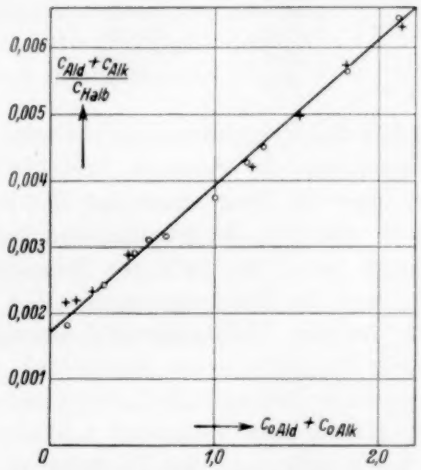


Fig. 1. Die „Massenwirkungskonstante" als Funktion der Gesamt-Anfangskonzentration beider Reaktionspartner.
○ Reihe I ($c_{0\,Ald}:c_{0\,Alk}=1:1$) + Reihe II ($c_{0\,Ald}:c_{0\,Alk}=1:2$) (nach Wiss, l. c.)

gut wieder, wie Fig. 2 zeigt. Eine mathematische Ableitung dieser Gleichung ist bisher nicht gelungen; dagegen wurden Anhaltspunkte für die Gründe der Komplikation aus Untersuchungen von H. L. de Leeuw erhalten.

Tabelle 4. Gleichgewichtsverhältnisse bei äquimolekularen Mengen von Chloral und Alkohol in Hexanlösung (nach G. Wiss, loc. cit.).

$c_{0\,Ald}$	$c_{0\,Ald}+c_{0\,Alk}$	c_{Ald}	$K=\frac{c_{Ald}\cdot c_{Alk}}{c_{Halb}}$
0·0500	0·100	0·0081	0·00181
0·1546	0·3092	0·0182	0·00242
0·2500	0·5000	0·0255	0·00289
0·3500	0·7000	0·0318	0·00317
0·5500	1·1000	0·0412	0·00370
0·6000	1·2000	0·0485	0·00427
0·6500	1·3000	0·0519	0·00450
0·9000	1·8000	0·0687	0·00568

Tabelle 4a. Gleichgewichtsverhältnisse bei doppelter Alkoholanfangskonzentration in Hexanlösung.

$c_{0\,\mathrm{Ald}}$	$c_{0\,\mathrm{Ald}} + c_{0\,\mathrm{Alk}}$	c_{Ald}	$K = \frac{c_{\mathrm{Ald}} \cdot c_{\mathrm{Alk}}}{c_{\mathrm{Halb}}}$
0·0268	0·0804	0·0019	0·00214
0·0500	0·1500	0·0020	0·00217
0·0750	0·2250	0·0022	0·00233
0·1559	0·4677	0·0028	0·00287
0·2000	0·6000	0·0031	0·00320
0·4080	1·2240	0·0038	0·00423
0·5067	1·5201	0·0040	0·00470
0·7190	2·1570	0·0062	0·00628

De Leeuw[1]) hat die Konzentrationsabhängigkeit verschiedener physikalischer Konstanten des Systems Acetaldehyd—Äthanol gemessen und findet, dass die Diagramme der Dichte bei 0° und 18°, der Viscosität bei 0° und 18°, der Siedepunkte bei 400 mm (≈ 35° bis 40°) und 100 mm (≈ 5° bis 15°), das Schmelzpunktsdiagramm (−120° bis −130°) und die Mischungswärmen (18°) alle einen ausgezeichneten Punkt bei dem Molverhältnis 1 Aldehyd : 1 Alkohol aufweisen, was er durch die Bildung des Halbacetals erklärte.

Im Schmelzdiagramm tritt nach De Leeuw sehr scharf ein zweiter ausgezeichneter Punkt bei dem Verhältnis 1 Aldehyd : 2 Alkohol auf, welcher auch bei den Diagrammen der Viscosität 0°, der Siedepunkte bei 100 mm und der Mischungswärmen angedeutet ist, bei allen anderen Diagrammen aber fehlt. Das besagt, dass aus einem Aldehyd und 2 Alkoholen eine Verbindung gebildet wird, welche bei Temperaturerhöhung rasch instabil sind. Da Vollacetal nicht nachweisbar ist und auch eine grosse Beständigkeit besitzt, kommt unseres Erachtens nur ein Assoziationsprodukt aus 1 Alkohol und 1 Halbacetal in Frage.

Ein solches Assoziationsprodukt müsste die Gleichgewichtsaldehydmenge erheblich herabsetzen, da bei einem Zerfall des Halbacetals in seine Komponenten dem Aldehyd zur spontanen Wiedervereinigung 2 Alkohole zur Verfügung stehen. Wenn also die zwischen den Gleichungen (2) und (3) bestehende Diskrepanz auf die Ausbildung solcher Assoziate zurückzuführen ist[2]), so müsste für denselben Alkohol b mit abnehmender Temperatur kleiner werden und bei gleicher Temperatur um so grösser sein, je besser die Abschirmung

[1]) de Leeuw, H. L., Z. physik. Chem. **77** (1911) 287. [2]) Das erscheint plausibel, da der Faktor von b praktisch identisch ist mit der Summe aus 2 Halbacetalen und 1 Alkohol.

der Alkohol—*OH*-Gruppe ist; denn grösseres b bedeutet grössere Aldehydgleichgewichtskonzentration, und nach dem oben Gesagten nimmt die Aldehydmenge ab, wenn das Assoziationsprodukt aus Alkohol und Halbacetal zunimmt. Da diese Beziehung nach Fig. 2 (vgl. Tabelle 5) erfüllt ist, gewinnt die gegebene Deutung an Wahrscheinlichkeit.

Durch Extrapolation der K/c-Kurve in Fig. 2 auf die Anfangskonzentration $c = 0$ resultiert aus Gleichung (3)

$$\frac{c_A \cdot c_B}{c_{AB}} = a$$

d. h., a entspricht der Massenwirkungskonstanten für unendlich verdünnte Lösungen, in welchen praktisch keine Assoziation vorliegt. Da somit alle Einflüsse, welche dem idealen Reaktionsverlauf entgegenstehen, ausgeschaltet sind, wäre also zu versuchen, ob die für die Temperaturen 0°, 20° und 30° erhaltenen a-Werte der Reaktion Propionaldehyd + Methanol in Hexan in

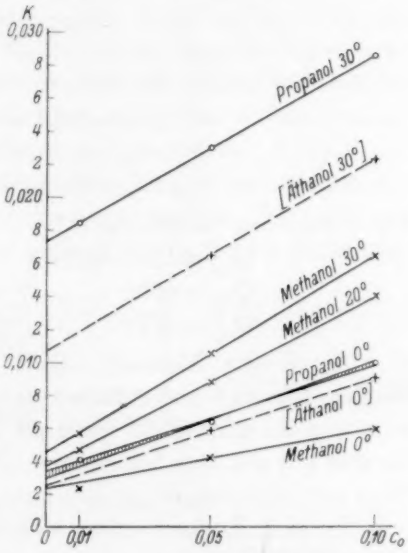


Fig. 2. K als Funktion der Propionaldehyd-Anfangskonzentration. (Bei Äthanol 0° und 30° ist durch 2 Punkte eine Gerade gelegt.)

Tabelle 5. Aldehyd-Gleichgewichtskonzentration in Prozent der Anfangskonzentration des Systems Propionaldehyd + Alkohol in Hexan bei 0°, 20° und 30°.

Alkohol	Anfangskonz. beider Partner	Gleichgewichtskonz. Aldehyd in Proz. der Anfangskonzentration bei T = 0°	20°	30°
Methanol	0·01	38	49	52
„	0·05	25·2	34	36·5
„	0·10	21·5	31	33·1
Äthanol	0·05	28·6	—	43·2
„	0·10	26	—	38
Propanol	0·01	47	64	72
„	0·05	30	—	48·5
„	0·10	27	—	41
Butanol	0·05	33	—	58
i-Propanol	0·05	51	—	80

die Gleichung der Reaktionsisochore eingesetzt, einen befriedigenden Wert für die Reaktionswärme ergeben. Bei kleinen Temperaturdifferenzen gilt näherungsweise statt

$$\frac{\partial \ln a}{\partial T} = \frac{Q}{RT^2} \tag{4}$$

$$\ln a = -\frac{Q}{RT} + C \tag{5}$$

mit konstantem C. Mit den Werten

$$a_0 = 0{\cdot}0020 \pm 0{\cdot}0003$$
$$a_{20} = 0{\cdot}00365 \pm 0{\cdot}00002$$
$$a_{30} = 0{\cdot}00475 \pm 0{\cdot}00019$$

erhält man aus Gleichung (5)

$$Q_{0/20} = 4580 \text{ cal/Mol}$$
$$Q_{20/30} = 4630 \quad ,, \qquad Q = 4650 \pm 60 \text{ cal/Mol}$$
$$Q_{0/30} = 4740 \quad ,,$$

Die direkte Messung ergab für die Mischungswärme gleicher Mengen Aldehyd und Alkohol unter Berücksichtigung, dass die Umsetzung nicht quantitativ verläuft, 5200 ± 400 cal/Mol, also einen Wert, der sehr gut mit dem berechneten übereinstimmt, da in den gemessenen Wert die Differenz aller Assoziationswärmen vor und nach dem Vermischen der Komponenten eingeht. Leider liegen zur Zeit keine weiteren Messungen vor, welche eine Berechnung von Q-Werten gestatten; doch dürfte die gebrachte Berechnung als starke Stütze für die Richtigkeit des angenommenen Reaktionsmechanismus dienen.

Wie bereits aus der geringen Abhängigkeit der Neigung b der Geraden in Fig. 2 von der Alkoholstruktur hervorgeht, und wie aus Molekülmodellen ohne weiteres verständlich wird, ist die Ausbildung der Alkohol—Halbacetal-Assoziate nicht sehr empfindlich gegen eine Variation der Abschirmung der Alkohol—OH-Gruppe (wenigstens, wenn von tertiären Alkoholen abgesehen wird). Dann lässt sich der Gang in Tabelle 3a wie folgt erklären: Polare Solventien erschweren die Bildung der Komplexe Alkohol—Halbacetal, wodurch das Gleichgewicht zugunsten des Aldehyds verschoben wird gegenüber der Lage in unpolaren Solventien; und zwar muss dieser Effekt um so stärker sein, je wahrscheinlicher die Assoziation des Halbacetals, d. h. je grösser der Überschuss des Assoziationspartners Alkohol im unpolaren Solvens ist. Da das Verhältnis Alkohol zu Halbacetal in Hexanlösung für Methanol etwa 1:1, für die unverzweigten Alkohole etwa 1·8:1 und für die verzweigten 3:1 bzw. 4:1 beträgt, ist die Verschiebung

der Gleichgewichtslage zu ungunsten der Halbacetalbildung um so stärker, je besser die Alkohol—*OH*-Abschirmung ist, entsprechend dem experimentellem Ergebnis (Tabelle 3a).

3. Gleichgewichtslage und Absorptionsverschiebung.

Wie aus früheren Arbeiten[1]) hervorgeht, kann als Mass für die Abschirmung der *OH*-Gruppe eines Alkohols durch den Kohlenwasserstoffrest die Frequenzdifferenz der Absorptionsmaxima eines *CO*-Derivates (am besten des zur Diskussion stehenden *CO*-Derivates) einmal in Hexan, das andere Mal in dem betreffenden Alkohol als Solvens genommen werden; denn da die absorbierende und die für die Absorptionsverschiebung verantwortliche polare Gruppe (*OH* und *CO*) in einer Untersuchungsreihe dieselben bleiben, ist die für die Änderung

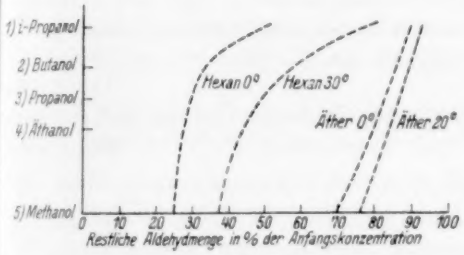


Fig. 3a. Umsatz als Funktion der Absorptionsverschiebung von Hexan und Ätherlösungen.

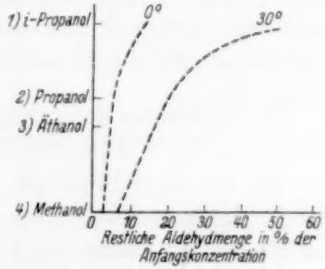


Fig. 3b. Umsatz als Funktion der Absorptionsverschiebung in Alkokol als Lösungsmittel.

der Absorptionsenergie massgebende Feldstärke lediglich eine Funktion der mittleren Entfernung der *OH*- und *CO*-Gruppen voneinander. Diese Entfernung ist bei konstanter Temperatur aber nur von dem sterischen Bau der betrachteten Moleküle abhängig.

In Fig. 3a und b ist als Abszisse die Gleichgewichtskonzentration an Propionaldehyd ($c = 0{\cdot}05$ mol.) in verschiedenen Solventien und bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen und als Ordinate die Absorptionsverschiebung des Propionaldehyds durch die als Reaktionspartner fungierenden Alkohole[2]). Es ist ersichtlich, dass in Äther, also in dem Solvens, in welchem nicht mit merklicher Assoziation zu rechnen ist, die *OH*-Abschirmung auf das Reaktionsvermögen und auf

[1]) Herold, W. und Wolf, K. L., Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 165.

[2]) Bei den Absorptionsmessungen dienten diese Alkohole als Lösungsmittel.

die Absorptionsverschiebung in proportionaler Stärke einwirkt. Die Temperatur hat keinen wesentlichen Einfluss.

In Hexanlösung dagegen geht eine gute Abschirmung der *OH*-Gruppe (Verzweigung der K.W.-Kette) stärker in das Reaktionsvermögen ein als in die Absorptionsverschiebung. Aus dem Unterschied zwischen der Hexan- und der Ätherlösung geht hervor, dass diese Überempfindlichkeit des Reaktionsvermögens gegen Abschirmungsfragen nicht durch die verschiedene Stabilität des Halbacetals, sondern durch die Bildungsmöglichkeit weiterer Komplexe bedingt ist. Dafür spricht auch die Temperaturabhängigkeit der Kurvenform in Hexanlösung, welche besagt, dass eine mit zunehmender Temperatur rasch instabil werdende Verbindungsform so stark von der Abschirmung abhängt. Dass die Überempfindlichkeit der Gleichgewichtslage in den betreffenden Alkoholen als Solvens besonders gross ist, befremdet nicht, da hier die besten Vorbedingungen zur Ausbildung von Assoziaten jeglicher Art gegeben sind.

Dem Direktor des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Universität zu Kiel, Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, sind wir für das rege Interesse, das er diesen Untersuchungen stets entgegenbrachte, zu besonderem Dank verpflichtet. Ebenso danken wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche einen Teil der benutzten optischen Apparate zur Verfügung gestellt hatte.

Kiel, den 12. Februar 1935.

Einige Bemerkungen zur Anwendung der BODENSTEINschen Methode der stationären Konzentrationen der Zwischenstoffe in der Reaktionskinetik.

Von

J. A. Christiansen.

(Eingegangen am 12. 2. 35.)

Der Anwendungsbereich der im Titel erwähnten Methode wird diskutiert. Es werden einige, vorher bekannte Begriffsbildungen verschärft, insbesondere werden die Begriffe offene, geschlossene und verzweigte Reaktionsfolgen definiert. Die mit Hilfe der Methode gefundenen Geschwindigkeitsausdrücke werden in einer einfachen Form gegeben, indem gezeigt wird, dass die reziproke Geschwindigkeit als eine Summe von Produkten geschrieben werden kann. Es wird schliesslich auf die Nützlichkeit der Ausdrücke bei der Entwirrung von Reaktionsmechanismen hingewiesen.

1. Gegeben sei ein Gemisch, in welchem die reziproken Reaktionen

$$A_1 + A_2 + A_3 \cdots \rightleftarrows B_1 + B_2 + B_3 \cdots$$

stufenweise über instabile Zwischenstoffe X_1, $X_2 \cdots$ verlaufen, z. B. so, dass die Reaktion von links nach rechts überwiegt. Man kann nun nach dem Lebenslauf des Gemisches von einem bestimmten Zeitpunkt ab fragen, d. h. man fragt, welche Funktionen der Zeit sind die Mengen der A, B und X. Diese Frage lässt sich beantworten, wenn man die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionsschritte, das Volumen des Behälters und die Anfangsmengen der A, B und X kennt. Es mag hinzugefügt werden, dass die Integration der Differentialgleichungen oft recht schwierig ist, und dass sie, von den allereinfachsten Fällen abgesehen, zu komplizierten, zur numerischen Auswertung schwierig oder kaum verwendbaren Ausdrücken führt.

Andererseits kann man sich darauf beschränken, nach der Geschwindigkeit der Bruttoreaktion $\Sigma A \rightleftarrows \Sigma B$ zu fragen, und dies ist die Frage, die in der Kinetik wohl am häufigsten gestellt wird. Die Zwischenstoffe sind nämlich häufig so instabil, dass sie analytisch nicht fassbar sind, und es ist also nicht möglich, die Anfangsmengen der X zu bestimmen, ebensowenig wie man deren Ab- oder Zunahme während der Reaktion verfolgen kann. Diese Frage hat aber nur dann

einen Sinn, wenn die Abnahme von A stöchiometrisch äquivalent mit der Zunahme von B ist, oder, anders ausgedrückt, wenn man das Fortschreiten der Reaktion mittels einer einzelnen Laufzahl charakterisieren kann. Dies ist wiederum nur der Fall, wenn keine positive oder negative Anhäufung der Zwischenstoffe während der Reaktion stattfindet, oder genauer, wenn deren Anhäufung pro Zeiteinheit gegen die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion verschwindet. Das heisst also: Schon um der Frage nach der Geschwindigkeit der Bruttoreaktion einen Sinn beilegen zu können, muss man annehmen, dass die Mengen der Zwischenstoffe stationär oder mit Rücksicht auf deren langsame Veränderlichkeit während der Reaktion, wenn man will, quasistationär[1]) sind.

2. Um das Wesentliche der Sache besser zu veranschaulichen, kann man sich vorstellen, dass die Reaktion in einem „Gleichgewichtskasten" nach VAN 'T HOFF stattfindet, wo man die A und B mit beliebig gewählter Geschwindigkeit einführen kann, während die Wände des Kastens für die X impermeabel sind. Alle Mengen von A und B — nicht aber die von X — werden dann unabhängig variabel, und man kann es insbesondere so einrichten, dass sie innerhalb des Kastens konstant sind, indem die A und B mit passenden Geschwindigkeiten zu- bzw. abgeführt werden. Anfangs sind dann die X-Mengen nicht stationär, sie werden aber mit der Zeit gegen gewisse stationäre Werte asymptotisch konvergieren, wobei die Frage nach der Geschwindigkeit der Bruttoreaktion einen Sinn bekommt[2]).

Für einen sehr einfachen Fall haben verschiedene Verfasser[3]) die vollständige Integration der Geschwindigkeitsgleichungen ausgeführt, für etwas kompliziertere Fälle kennt man das Resultat von der Lehre der Radioaktivität. Für noch kompliziertere Fälle sind die Integrationen nur vereinzelt ausgeführt wurden[4]), man kann wohl aber ohne Gefahr das Resultat von den einfacheren Fällen verallgemeinern: Die zur Einstellung des stationären Zustandes notwendige Zeit ist von derselben Grössenordnung wie die

[1]) Von E. ABEL vorgeschlagen. [2]) Es sei hier bemerkt, dass man ja Fälle kennt, wo die X-Mengen nicht stationär werden können. Solche Fälle wurden von H. A. KRAMERS und Verfasser vorhergesehen und von N. SEMENOFF und C. N. HINSHELWOOD eingehend untersucht und diskutiert. [3]) CHRISTIANSEN, J. A., Z. physik. Chem. **128** (1927) 431. FOWLER, R. H. und RIDEAL, E. K., Proc. Roy. Soc. London (A) **113** (1927) 570. [4]) WEGSCHEIDER, R., Z. physik. Chem. **39** (1902) 257.

Lebensdauer der Zwischenstoffe. In den Fällen, wo die Zwischenstoffe im betreffenden Gemisch sehr kurzlebig sind (Lebensdauer kleiner als 1 Sekunde) wird man also bei Reaktionen mit mässiger Geschwindigkeit der Bruttoreaktion die Bodensteinsche Methode der stationären Konzentrationen der Zwischenstoffe unbedenklich anwenden dürfen. Die obige Argumentation deckt sich nicht vollständig mit der Bodensteinschen[1]), da aber das Resultat dasselbe ist, wollen wir nicht näher darauf eingehen.

3. Wir nehmen an, dass die betrachtete Bruttoreaktion, z. B.

$$A_1 + A_2 + A_3 \rightleftarrows B_1 + B_2 + B_2 + B_3$$

über folgenden Zwischenstufen verläuft:

$$\begin{aligned} A_1 &\rightleftarrows B_1 + X_1 \quad (\pm 1) \\ X_1 + A_2 &\rightleftarrows B_2 + X_2 \quad (\pm 2) \\ X_2 + A_3 &\rightleftarrows B_3 \quad (\pm 3) \end{aligned}$$

Ein solches System von nicht weiter zerlegbaren Reaktionen wollen wir eine Reaktionsfolge nennen. Man kann selbstverständlich viele Folgen konstruieren, die einer bestimmten Bruttoreaktion als Resultante entsprechen, sie müssen nur so sein, dass bei deren Addition die X herausfallen und die gegebene Bruttogleichung resultiert. Es ist die wichtigste Aufgabe der Reaktionskinetik, zu entscheiden, welche der möglichen Folgen wirklich stattfinden.

Ein Bild, das den Typus der Reaktion veranschaulicht, ist

$$O \rightleftarrows O \rightleftarrows O \rightleftarrows O,$$

was wir als Bildschema der Reaktion bezeichnen wollen. Es liegt nahe, eine solche Folge als eine dreistufige offene Folge zu bezeichnen. Die Reaktionsgleichungen zeigen direkt, dass die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion $\Sigma A \rightarrow \Sigma B$ niemals grösser als die Geschwindigkeit der Primärreaktion $(+1)$ werden kann, oder, anders ausgedrückt, die Bildung von einem X_1 kann höchstens eine Vergrösserung der Laufzahl um Eins bewirken.

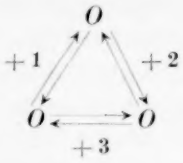
4. Prinzipiell verschieden von der oben erwähnten Folge ist

$$\begin{aligned} Y_1 + A_1 &\rightleftarrows B_1 + Y_2 \quad (\pm 1) \\ Y_2 + A_2 &\rightleftarrows B_2 + Y_3 \quad (\pm 2) \\ Y_3 + A_3 &\rightleftarrows B_3 + Y_1 \quad (\pm 3), \end{aligned}$$

deren Resultante dieselbe Bruttoreaktion ist, während hier andere

[1]) Bodenstein, M., Kongress für reine und angewandte Chemie. Madrid 1934. Naturwiss. **23** (1934) 13.

mit Y bezeichnete Zwischenprodukte auftreten. Das Bildschema wird hier



und die Folge wird dementsprechend als eine geschlossene Folge bezeichnet. Bei einer geschlossenen Folge kann offenbar ein einmal gebildetes Y eine Vergrösserung der Laufzahl der Bruttoreaktion um mehr als Eins bewirken.

Da die Einzelreaktionen sowohl bei der offenen wie bei der geschlossenen Folge durch die Zwischenprodukte miteinander verkettet sind, wäre es vielleicht natürlicher, von offenen bzw. geschlossenen Ketten von Reaktionen zu sprechen. Das Wort Kettenreaktion wird ja aber schon mit derselben Bedeutung wie „geschlossene Folge" gebraucht, und ein erweiterter Gebrauch davon könnte leicht verwirrend wirken. Ich möchte daher vorschlagen, das Wort Kettenreaktion wie bisher zu gebrauchen, und nur die hier gebrauchte Terminologie zu benutzen, wenn es sich darum handelt, ausdrücklich zwischen den zwei Arten von Folgen zu unterscheiden.

Wie man sieht, bedeutet ein einmaliger Umlauf in der Richtung der äusseren Pfeile im Bildschema die Verwandlung eines A-Systems in einem B-System. Wenn Gleichgewicht in bezug auf die Reaktion $\Sigma A \rightarrow \Sigma B$ herrscht, d. h. wenn bei dem Umlauf keine Abnahme der freien Energie des Systems stattfindet, wird die Umlaufgeschwindigkeit Null, und die reziproken Einzelreaktionen haben dann paarweise die gleichen Geschwindigkeiten. Umgekehrt kann die resultierende Geschwindigkeit im allgemeinen nur dann Null werden, wenn das oben erwähnte Gleichgewicht eingestellt ist. Dies ergibt sich ohne weiteres bei der Anwendung der Stationaritätsbedingungen. Nur wenn die geschlossene Folge in einen wirklichen Kreisprozess übergeht, wenn also die Reaktion nur in einer gegenseitigen Kreisumwandlung der X besteht, ist eine beliebige Umlaufgeschwindigkeit mit den Stationaritätsbedingungen verträglich[1]), sie ist jedoch nach dem Prinzip der „detaillierten Kompensation" auszuschliessen.

5. Es sei erwähnt, dass beide Arten von Folgen noch verzweigt sein können. Was damit gemeint wird, versteht man vielleicht am besten an einem Beispiel: Bekanntlich können in einer Lösung, die

[1]) Siehe Wegscheider, R., loc. cit.

H_2O_2, J' und $H^{\cdot}$ enthält, zwei stöchiometrisch unabhängige Reaktionen stattfinden, nämlich

$$2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2 \qquad (1)$$

und

$$H_2O_2 + 3\,J' + 2\,H^{\cdot} = 2\,H_2O + J_3'. \qquad (2)$$

Dagegen ist die Reaktion

$$J_3' + H_2O_2 = 3\,J' + 2\,H^{\cdot} + O_2$$

nicht von den zwei erwähnten Reaktionen stöchiometrisch unabhängig, denn ihre Gleichung kann durch Subtraktion der zwei ersten gewonnen werden.

Es ist einleuchtend, dass man unabhängig von den kinetischen Untersuchungen, allein mit Hilfe von Analysen der Anfangs- und Schlussprodukte der Reaktion, untersuchen kann, ob eine oder mehrere stöchiometrisch unabhängige Reaktionen stattgefunden haben. Ausserdem sieht man unmittelbar ein, dass zur Charakterisierung des Fortschreitens des obigen Reaktionssystems zwei (statt eine) Laufzahlen notwendig sind.

Die Experimente zeigen aber sehr deutlich[1]), dass die Reaktionen kinetisch voneinander abhängig sind, und man ist deshalb gezwungen, eine Folge von Reaktionen anzunehmen, deren Bildschema etwa so aussieht[2]):

$$\begin{array}{ccccccc} 1 & & & & & & 2 \\ O & - & O & - & O & - & O \\ & & & & | & & \\ & & & & O & & \\ & & & & 3 & & \end{array}$$

Dass die Folge von 1 bis 2 durchlaufen wird, bedeute z. B., dass die Bruttoreaktion (2) stattfindet, während die Bruttorektion (1) dem Durchlaufen der Folge von 1 bis 3 entspricht. Die Bezeichnung „verzweigte Folge" für einen solchen Fall bietet sich von selbst dar. Nur darf sie nicht mit dem SEMENOFF-HINSHELWOODschen Begriff „verzweigte Reaktionsketten" verwechselt werden. Man sieht ausserdem sofort, dass jede neu hinzukommende Verzweigung die Annahme einer neuen Bruttoreaktion bedeutet. Wie das Studium insbesondere der ABELschen Untersuchungen über die (H_2O_2, J', $H^{\cdot}$)-Reaktionen lehrt, geben die kinetischen Versuche darüber Auskunft, wo man

[1]) ABEL, E., Z. physik. Chem. **135** (1928) 161 und frühere Abhandlung.

[2]) CHRISTIANSEN, J. A., Z. physik. Chem. **117** (1925) 433. Hier frühere Literatur. **128** (1927) 430.

den Zweig anzubringen bzw. ob man Parallelwege der Reaktion anzunehmen hat[1]).

Bei den geschlossenen Folgen sind die Verzweigungen besonders wichtig. Wir werden nämlich unten sehen, dass bei diesen die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion unbestimmt wird, wenn nicht eine der X-Konzentrationen durch eine fremde Stationaritäts- oder Gleichgewichtsbedingung festgelegt wird. Oder, wie man es geläufiger ausdrücken kann: Eine Kettenreaktion fordert mindestens eine Start- und eine kettenabbrechende Reaktion. Es sei hinzugefügt, dass unter den möglichen kettenabbrechenden Reaktionen sich stets die umgekehrte Startreaktion befinden muss, indem wir immer die prinzipielle Reversibilität der Elementarvorgänge annehmen.

6. Die resultierenden Geschwindigkeiten berechnet man in bekannter Weise bei Anwendung der kinetischen Gesetze auf die Einzelprozesse und die Stationaritätsbedingungen. Wir müssen aber vorerst die Bedeutung der angewandten Symbole näher präzisieren. Ein A (oder B) kann eine stabile Molekülart bedeuten. Es sei aber auch möglich, dass ein A (B) entweder Null ist, d. h. das betreffende X reagiert unimolekular, oder eine Summe von mehreren stabilen Molekülarten darstellt. Dies erschwert kaum die Rechnungen. Dagegen wollen wir annehmen, dass ein X (oder ein Y) immer eine und nur eine instabile Molekülart (Radikal oder energiereiche Molekel) bedeutet. Bei den in dieser Abhandlung diskutierten offenen Folgen bedeutet dies wiederum, dass die darin auftretenden Radikale gerade sein müssen, d. h. sie müssen eine gerade Anzahl von freien Valenzen oder eine gerade Anzahl von nicht beanspruchten Valenzelektronen haben, denn ungerade Radikale müssen bei Reaktionen gesättigter Moleküle immer paarweise entstehen. Es ist einleuchtend, dass diese Einschränkung zwar mathematisch bequem ist, dafür aber die Allgemeingültigkeit unserer Schlussfolgerungen herabsetzt.

Bei den geschlossenen Folgen können dagegen die Y entweder alle gerade oder alle ungerade sein.

Anwendung der einfachen kinetischen Gesetze gibt nun folgendes:

a) Die offene Folge (beispielsweise mit drei Schritten). Es ist

$$v_1 = a_1 w_1 - x_1 w_{-1}$$
$$v_2 = x_1 w_2 - x_2 w_{-2}$$
$$v_3 = x_2 w_3 - b_3 w_{-3}.$$

[1]) Christiansen, J. A., Z. physik. Chem. **117** (1925) 448. Siehe insbesondere Fussnote S. 451.

a_1, x_1, x_2, b_3 bedeuten die Mengen der entsprechenden Stoffe A_1, X_1, X_2, B_3; w_1 und w_{-3} die Wahrscheinlichkeiten pro Sekunde, dass A_1 bzw. B_3 nach den Reaktionen (1) bzw. (−3) reagieren sollen, w_{-1}, w_2, w_{-2}, w_3 entsprechende Grössen für die Zwischenstoffe. Die w können entweder Konstanten oder Konstanten, multipliziert mit Konzentrationen, oder Produkte von Konzentrationen stabiler Molekülarten sein[1]).

Anwendung der Stationaritätsbedingungen gibt $v_1 = v_2 = v_3 = v$, wo v die Änderung der Laufzahl der Bruttoreaktion pro Sekunde bedeutet. Man hat also drei lineare Gleichungen mit drei Unbekannten. Wird überall durch v dividiert und $1/v$, x_1/v, x_2/v als Unbekannte gewählt, bekommt die Determinante des Gleichungssystems eine besonders einfache Gestalt. Ausrechnung von $1/v$ gibt

$$\frac{1}{v} = \left[\frac{1}{a_1 w_1} + \frac{1}{a_1 w_1}\cdot\frac{w_{-1}}{w_2} + \frac{1}{a_1 w_1}\cdot\frac{w_{-1}}{w_2}\cdot\frac{w_{-2}}{w_3}\right]\frac{1}{1 - \dfrac{b_3 w_{-3} w_{-2} w_{-1}}{a_1 w_1 w_2 w_3}}.$$

Das Resultat[2]) kann auch folgenderweise ausgedrückt werden:

$$v = v_+ - v_-,$$

indem

$$\frac{1}{v_+} = \frac{1}{a_1 w_1} + \frac{1}{a_1 w_1}\cdot\frac{w_{-1}}{w_2} + \frac{1}{a_1 w_1}\cdot\frac{w_{-1}}{w_2}\cdot\frac{w_{-2}}{w_3},$$

$$\frac{1}{v_-} = \frac{1}{b_3 w_{-3}} + \frac{1}{b_3 w_{-3}}\cdot\frac{w_3}{w_{-2}} + \frac{1}{b_3 w_{-3}}\cdot\frac{w_3}{w_{-2}}\cdot\frac{w_2}{w_{-1}}.$$

Die mit der gewöhnlichen thermodynamischen identischen Gleichgewichtsbedingung wird:

$$a_1 w_1 w_2 w_3 = b_3 w_{-3} w_{-2} w_{-1}.$$

Bei verschwindender Gegenreaktion $\Sigma B \rightarrow \Sigma A$ können wir v_- gegen v_+ vernachlässigen.

b) Die geschlossene Folge. Die Einzelgeschwindigkeiten werden hier

$$v_1 = y_1 w_1 - y_2 w_{-1}$$
$$v_2 = y_2 w_2 - y_3 w_{-2}$$
$$v_3 = y_3 w_3 - y_1 w_{-3}$$

und die Stationaritätsbedingungen $v_1 = v_2 = v_3 = v$. Wie ersichtlich, hat man hier vier Unbekannte und nur drei Gleichungen. Hieraus folgt, wie schon erwähnt, dass die Geschwindigkeit unbestimmt bleibt,

[1]) Streng genommen enthalten sie auch kinetische Aktivitätsfaktoren nach J. N. Brönsted. [2]) Bei mehr als drei Schritten erweitert man den Ausdruck entsprechend.

wenn nicht eine der Grössen y durch eine von der betrachteten Bruttoreaktion stöchiometrisch unabhängige Reaktion oder richtiger durch die dazu gehörige Gleichgewichts- oder Stationaritätsbedingung festgelegt wird.

Hieraus ergibt sich sofort die bekannte Tatsache, dass geschlossene Folgen besonders empfindlich gegen Spuren von Fremdstoffen sind. Denn diese können das Auftreten neuer Bruttoreaktionen bewirken, indem sie z. B. mit y_1 reagieren, wodurch die Menge dieses Stoffes und damit die Geschwindigkeit der Hauptbruttoreaktion total verändert werden kann. Dagegen kann die Geschwindigkeit einer offenen Folge, charakterisiert durch die Gesamtheit ihrer Elementarreaktionen, von solchen Spuren nur unwesentlich beeinflusst werden. Denn alle die Grössen, die im Geschwindigkeitsausdruck eingehen, sind durch Zusammensetzung, Druck und Temperatur des Gemisches gegeben, so dass relativ zu den Mengen stabiler Molekülarten kleine Zusätze auch nur relativ kleine Veränderungen der Geschwindigkeit hervorbringen können.

Werden die Gleichungen z. B. nach y_1/v aufgelöst, bekommt man

$$\frac{y_1}{v} = \left[\frac{1}{w_1} + \frac{1}{w_1}\cdot\frac{w_{-1}}{w_2} + \frac{1}{w_1}\cdot\frac{w_{-1}}{w_2}\cdot\frac{w_{-2}}{w_3}\right]\frac{1}{1-\dfrac{w_{-3}w_{-2}w_{-1}}{w_1w_2w_3}}.$$

Es gelten hier ähnliche Bemerkungen wie bei dem Ausdruck der Geschwindigkeit der offenen Folge.

7. Die gewonnenen Ausdrücke sind nützlich, wenn man aus einem gegebenen Ausdruck der reziproken Geschwindigkeit den Reaktionsmechanismus ablesen will. Als Beispiel der Anwendung auf eine (vermutete) geschlossene Folge sei auf den früher veröffentlichten Versuch zur Entwirrung des Reaktionsmechanismus bei der thermischen Methanolhydrolyse verwiesen[1]). Neulich hat E. Knuth hier im Laboratorium Experimente über die Zersetzung von Ammoniak im Quarzgefäss gemacht. Sie lassen sich ungezwungen durch die Annahme einer offenen Folge deuten, und der integrierte Geschwindigkeitsausdruck gibt Übereinstimmung mit den Experimenten bis 95 bis 97 % Umsatz. Die Publikation wird später erfolgen.

---

[1]) Christiansen, J. A., Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband (1931) 69.

Kopenhagen, Chemisches Laboratorium A der technischen Hochschule.
Februar 1935.

Der Prozess der Auslöschung der Fluorescenz von Flüssigkeiten durch Halogenionen.

Von

Erich Schneider.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 2. 35.)

Die Auslöschung der Fluorescenz von Flüssigkeiten wird mit der durch Zusatz von Fluorescenzstoffen sensibilisierten Photoxydation von Jodidlösungen in Verbindung gebracht.

Die Abhängigkeit der Jodausbeute von der Sauerstoff- und Jodidkonzentration wird untersucht.

Die Quantenausbeuten der Jodbildung, bezogen auf die in den fluorescierenden Farbstoffen absorbierten Quanten, werden gemessen und Werte von der Grössenordnung Eins gefunden.

Die Ergebnisse der Messungen machen es wahrscheinlich, dass beim Auslöschungsprozess die folgende Reaktion eintritt:

$$J^- HOH + Q = JH + OH^-$$

(hierbei ist Q der Energiebetrag, der ohne Auslöschung als Quant der Fluorescenzstrahlung in Erscheinung treten würde) und dass bei der sensibilisierten Photooxydation jedes JH vor seiner Dissoziation in Ionen so mit Sauerstoff reagiert, dass aus je zwei JH ein J_2 wird.

Vor kurzem haben Franck und Levi[1]) in dieser Zeitschrift auf eine weitgehende Analogie des Einflusses von Zusammenstössen auf die Fluorescenz in Gasen und in Flüssigkeiten hingewiesen. In beiden Fällen wird die Elektronenanregungsenergie bei einem Stoss zweiter Art wiederum als Elektronenanregungsenergie verwandt. Dabei stehen die Möglichkeiten der chemischen Reaktion und der einfachen Wanderung der Anregungsenergie von einem Stosspartner zum anderen gleichberechtigt nebeneinander. Welcher von den beiden möglichen Prozessen auftritt, ist bedingt durch die individuellen Eigenschaften der Stosspartner. In den meisten Fällen macht die Zuordnung der beobachteten Auslöschungsprozesse zur ersten oder zweiten Gruppe keine Schwierigkeiten und es erweist sich, dass Auslöschungsprozesse, bei denen chemische Reaktionen entstehen, bei weitem in der Mehrzahl sind. Hierhin gehört z. B. die Auslöschung der Fluorescenz von Uranyllösungen durch Oxalsäureionen. Wie Müller, West und

[1]) Franck, J. und Levi, H., Z. physik. Chem. (B) **27** (1935) 409.

JETTE[1]) zeigten, laufen hier die Auslöschung der Uranylfluorescenz und die Zersetzung des Oxalsäureions völlig parallel.

Mehr Schwierigkeiten macht die Tatsache, dass die Halogenionen ebenfalls die Fluorescenzhelligkeit vieler fluoreszierender Flüssigkeiten stark beeinflussen. Die Wirkung des Cl^- ist schwach, die des Br^- sehr deutlich und das Jodion löscht nach den Arbeiten von MÜLLER, JETTE und WEST[2]) und WAWILOW[3]) bei jedem Zusammenstoss zwischen J^- und dem angeregten fluorescenzfähigen Molekül. Bei den Halogenionen fällt die Möglichkeit der Anregung durch sichtbares Licht fort. Im Ultravioletten liegen, wie SCHEIBE[4]) gezeigt hat, Absorptionsbereiche dieser Ionen in Lösungen und sie entsprechen nach FRANCK und SCHEIBE[5]) dem Prozess der Abtrennung eines Elektrons vom Jodion. Nach FRANCK und HABER[6]) ist der photochemische Prozess dabei:

$$J^- HOH + h\nu = J + H + OH^-. \qquad (I)$$

Die zu dieser Reaktion nötige Energie ist im mit sichtbarem Licht angeregten Molekül nicht vorhanden.

Andererseits sind Elektronenanregungszustände atomarer negativer Ionen weder bekannt noch theoretisch anzunehmen.

Es liegt nahe, für diesen Fall an die Reaktion zu denken:

$$J^- HOH + Q = JH + OH^-, \qquad (II)$$

wobei Q der Energiebetrag ist, der ohne Stoss zweiter Art als Quant der Fluorescenzstrahlung in Erscheinung treten würde.

Die Gleichungen (I) und (II) unterscheiden sich, wie ersichtlich, dadurch, dass $h\nu$ in Gleichung (I) um den Betrag der Dissoziationsarbeit von JH also um 2·9 eVolt grösser ist als Q. Der photochemische Primärprozess der Gleichung (I) ist nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip nur ein schnell verlaufender Elektronensprung, wobei die relativ zum Elektron schweren Massen der Atome ihre Lage nicht ändern können. Daher lässt sich die Verbindungswärme des JH nicht ausnutzen. (Näheres hierüber, insbesondere über die Nichtausnutzung der Hydratationswärmen, siehe bei FRANCK und HABER.) Für einen Stoss zweiter Art dagegen ist diese Bedingung nicht so streng. Wie

[1]) MÜLLER, JETTE und WEST, Proc. Roy. Soc. London **121** (1928) 313. [2]) MÜLLER, JETTE u. WEST, Proc. Roy. Soc. London **121** (1928) 299. [3]) WAWILOW, Z. Physik **53** (1929) 665. [4]) SCHEIBE, G., Z. Elektrochem. **34**, 497 und Z. physik. Chem. (B) **5** (1929) 355. [5]) FRANCK, J. und SCHEIBE, G., Z. physik. Chem. HABER-Band (1928) 22. [6]) FRANCK, J. und HABER, F., Ber. Berl. Akad. **1931**, 250.

z. B. bei FRANCK und LEVI[1]) ausgeführt ist, werden auch hier Reaktionen bevorzugt, die möglichst geringe Kernverschiebungen benötigen, da Kernverschiebungen während dieser Stossdauer eine Übertragung von grösseren Beträgen an kinetischer Energie bedingen. Bei kleineren Kernverschiebungen, bei denen hauptsächlich potentielle Energie übertragen wird, kann aber ein gezerrtes JH-Molekül entstehen, dessen potentielle Energie sich in Schwingung umsetzt. Wir erhalten dann zum mindesten eine teilweise Ausnutzung der Verbindungswärme.

Der Unterschied der hier betrachteten sensibilisierten photochemischen Reaktion und der direkten ist eben darin gelegen, dass bei der ersteren immerhin ein Zusammenstoss stattfindet, der auch, wenn er mit kleiner Energie erfolgt, gewisse Kernabstandsänderungen zulässt.

Die Gleichungen (I) und (II) sollten sich auch in der photochemischen Ausbeute wesentlich unterscheiden, da (siehe FRANCK und RABINOWITSCH[2])) bei Photolysen, in denen nur Radikale gebildet werden, in Lösungen in den meisten Fällen eine Rückreaktion auftritt. In der Tat haben auch GOLDFINGER und Graf SCHWEINITZ[3]) für eine analoge photochemische Reaktion

$$SO_3^{2-} HOH \rightarrow SO_3^- + H + OH^-$$

eine sehr kleine Ausbeute an Wasserstoff gefunden. Wird dagegen, wie in Gleichung (II), ein abgeschlossenes Molekül gebildet, so sollte die Ausbeute die von dem EINSTEINschen Äquivalenzgesetz geforderte erreichen können.

Dabei ist jedoch zu bedenken, dass es sich um die Ausbeute der durch den Stoss zweiter Art verursachten Primärreaktion handelt. Im hier betrachteten Fall sollte der primär gebildete Jodwasserstoff in wässerigen Lösungen sekundär wieder in J^- und H^+ dissoziieren und H^+ mit OH^- wieder Wasser bilden, so dass der chemische Anfangszustand wiederhergestellt würde. Die intermediäre Bildung von JH würde nur nachweisbar sein, wenn man dieses Molekül abfängt, ehe es in Ionen dissoziiert.

Man wird auch versuchen, die in der Literatur beschriebene Verstärkung der Photoxydation fluorescierender Farbstoffe durch Jodidlösungen mit diesem Problem in Zusammenhang zu bringen[4]).

[1]) FRANCK, J. und LEVI, H., loc. cit. [2]) FRANCK, J. und RABINOWITSCH, E., Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 121. [3]) GOLDFINGER und v. SCHWEINITZ, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 117. [4]) NOACK, K., Z. Botan. **17** (1925) 481.

Um die geschilderten Anschauungen zu prüfen, wurde daher die chemische Seite der Auslöschung der Fluorescenz von Farbstoffe durch Jodionen näher untersucht:

Lösungen fluorescierender Substanzen, denen Jodid variabler Konzentration zugesetzt war, wurden mit einer Quecksilberlampe oder mit einem Kohlebogen, je nach den Versuchen in offenen oder abgeschlossenen Glasgefässen, belichtet. Durch Benutzung von Glaslinsen und beim Kohlebogen eines Wassertroges war das kurzwellige Ultraviolett und das Ultrarot, also die Absorptionsgebiete des Jod ions und des Wassers, ausgeschaltet. Nach der Belichtung wurde die Lösung auf das Vorhandensein von freiem Jod geprüft, indem das etwa gebildete Jod durch Titrieren mit Thiosulfat quantitativ bestimmt wurde.

Wenn die oben geschilderte Anschauung richtig ist, so sollte ohne Anwesenheit von Sauerstoff kein Jod nachzuweisen sein, da

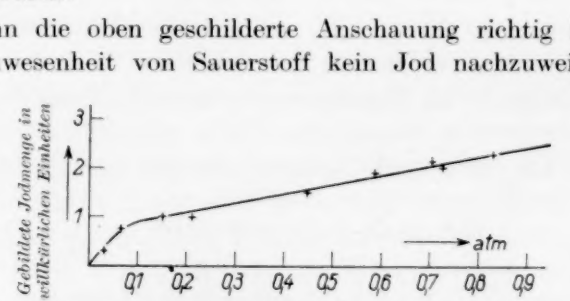


Fig. 1. Abhängigkeit der Jodbildung von der Sauerstoffkonzentration. Lösung: 0·025 norm. KJ, 0·05 mol. UO_2SO_4.

der primär gebildete Jodwasserstoff wieder durch Dissoziation in Ionen zerfällt. Das war auch in der Tat das Resultat der Versuche. Wir geben als Beispiel eine Kurve, die die Ausbeute an freiem Jod als Funktion der Sauerstoffkonzentration angibt (Fig. 1). Die fluorescierende Substanz war dabei Uranylsulfat (0·05 mol.).

Kontrollversuche zeigten, dass die Jodbildung bei Anwesenheit von Sauerstoff in neutralen oder sehr schwach sauren verdünnten Jodidlösungen ohne Zusatz eines Fluorescenzstoffes bei Belichtung gegenüber der Jodbildung mit Zusatz praktisch zu vernachlässigen ist.

Die fluorescierende Substanz wirkt also hier als Sensibilisator für die Photoxydation der Jodidlösung. Diese Eigenschaft der fluorescierenden Farbstoffe wurde schon vor langer Zeit von verschiedenen

Forschern gefunden[1]). Die Abhängigkeit der Jodausbeute von der Jodidkonzentration wurde in den erwähnten Arbeiten jedoch nicht systematisch untersucht, vielmehr wurde die Reaktion meist nur bei höheren Jodidkonzentrationen (0·1 bis 1 norm.) beobachtet. Wenn aber die Jodbildung durch eine Primärreaktion nach Gleichung (II) hervorgerufen wird, sollte man eine für jeden Farbstoff charakteristische Abhängigkeit von der Jodidkonzentration erwarten: Je nach der Lebensdauer des Anregungszustandes des fluorescierenden Stoffes sollte die Jodbildung bei kleineren oder grösseren Jodidkonzentrationen merklich werden. Die photochemische Primärausbeute müsste reziprok der Fluorescenzhelligkeit verlaufen, die hyperbelförmig mit wachsender Konzentration der auslöschenden Substanz abfällt. Eine praktisch vollkommene Auslöschung tritt dann ein, wenn praktisch jedes angeregte Molekül innerhalb seiner Lebensdauer einen Stoss zweiter Art erleidet. Wenn wir also annehmen, dass jeder Stoss zweiter Art mit einer photochemischen Primärreaktion verbunden ist, so haben wir entsprechend zu erwarten, dass die Ausbeute an Primärreaktionsprodukten bis zu einem Sättigungswert ansteigt und dann praktisch konstant bleibt.

Die Wahrscheinlichkeit eines angeregten Moleküls, innerhalb 1 Sekunde in den Grundzustand überzugehen, ist $w_1 = 1/\tau$ (τ = Lebensdauer). Die Wahrscheinlichkeit, die Anregungsenergie durch einen Stoss zweiter Art zu verlieren, ist $w_2 = k \cdot c$ (c = Konzentration der auslöschenden Substanz in g/cm³). Daraus ergibt sich die bekannte Formel für die Abhängigkeit der Fluorescenzhelligkeit von der Konzentration der löschenden Substanz:

$$I/I_0 = \frac{w_1}{w_1 + w_2} = \frac{1}{1 + k \cdot c \cdot \tau}.$$

Entsprechend ergibt sich für die Ausbeute der durch die Stösse zweiter Art eingeleiteten chemischen Reaktion:

$$A/A_\infty = 1 - (I/I_0) = \frac{w_2}{w_1 + w_2} = \frac{1}{(1/\tau \cdot k \cdot c) + 1}.$$

Nach Wawilow[2]) ist die Konstante k für Zimmertemperatur und Wasser als Lösungsmittel:

$$k = 2{\cdot}3 \cdot 10^{10}\ \mathrm{cm^3\,g^{-1}\,sec^{-1}}.$$

Die Abhängigkeit der Jodbildung von der Jodidkonzentration wurde deshalb bei Zusatz verschiedener fluorescierender Substanzen

[1]) Straub, W., Arch. exper. Pathol. u. Pharmakol. **51** (1904) 385. Jodlbauer, A. und v. Tappeiner, H., Dtsch. Arch. klin. Med. **82** (1905) 532; **86** (1906) 468, 479; **87** (1907) 146. Ber. dtsch. chem. Ges. **38** (1905) 2608. [2]) Wawilow, S. J., Z. Physik **53** (1929) 665.

untersucht. Die folgenden Kurven werden zeigen, dass die Ergebnisse zum mindesten qualitativ den Erwartungen entsprechen:

Uranylsulfat: Entsprechend der sehr grossen Lebensdauer der Fluorescenz der Uranylsalze setzt die Jodbildung schon bei sehr kleinen Jodidkonzentrationen ein. Der Anfang der Konzentrations-

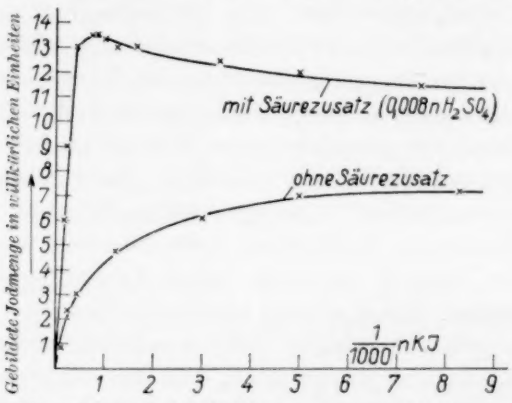


Fig. 2. Abhängigkeit der Jodbildung von der Jodidkonzentration. Lösung: 0·025 mol. UO_2SO_4.

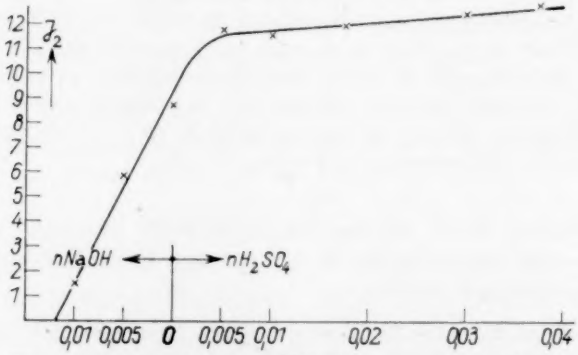


Fig. 3. Abhängigkeit der Jodbildung von der Acidität. UO_2SO_4: 0·025 mol., KJ: 0·02 norm.

kurve lässt sich nicht so genau festlegen, er hängt von der Acidität der Lösung ab. Fig. 2 zeigt die Jodausbeute in verdünnten Jodidlösungen mit und ohne Zusatz von Schwefelsäure (H_2SO_4-Konzentration: 0·008 norm.).

Die Uranylsalzlösungen reagieren infolge Hydrolyse sauer. Bei Zusatz von Natronlauge sinkt die Jodausbeute rasch, bei Zusatz von Schwefelsäure steigt sie zuerst stark und dann sehr schwach an (Fig. 3).

Man sieht auf Fig. 2 wenigstens qualitativ für die Konzentrationsabhängigkeit den erwarteten Verlauf. Nach WAWILOW und LEWSCHIN[1]) und PERRIN und DELORME[2]) ist die Lebensdauer der Uranylfluorescenz von der Grössenordnung 10^{-4} sec. Nach der Formel auf S. 315 wäre dann die Halbwertskonzentration (d. h. die Konzentration, bei der die Ausbeute den halben Endwert erreicht) von der Grössenordnung 10^{-5} norm. Hier gibt es schon bei grösseren Konzentrationen einen Abfall (mit Säurezusatz ist die Halbwertskonzentration $\sim 2 \cdot 10^{-4}$), da bei sehr kleinen Konzentrationen durch die Bildung freien Jods während der Belichtungszeit schon eine wesentliche Verarmung an Jodid eintritt.

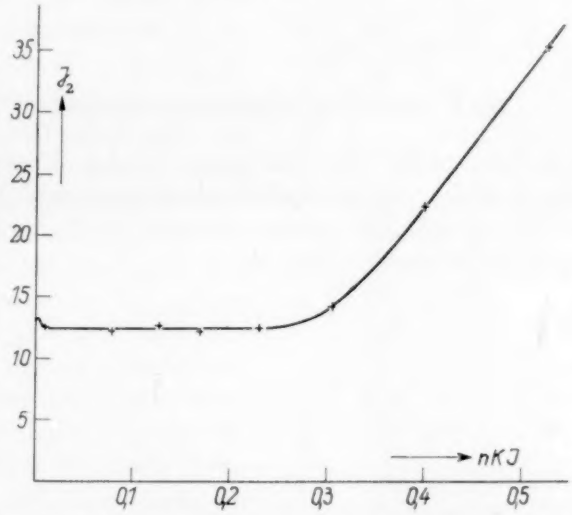


Fig. 4. Abhängigkeit der J_2-Bildung von der Jodidkonzentration.

Bei sehr grossen Jodidkonzentrationen steigt die Jodbildung wieder stark an (Fig. 4). Eine ähnliche Erscheinung zeigt sich bei den anderen fluorescierenden Substanzen. Besonders nach den weiter unten beschriebenen Versuchen mit Rhodamin ist es sehr wahrscheinlich, dass es sich hierbei um eine sekundäre Wirkung des gebildeten freien Jods handelt. Die Photoreaktion zeigt in diesem Gebiet einen ganz anderen Charakter als im Gebiet kleiner Konzentrationen: Während dort die Jodausbeute linear von der Lichtintensität ab-

[1]) WAWILOW, S. J. und LEWSCHIN, W. L., Z. Physik **48** (1928) 397.
[2]) PERRIN, F. und DELORME, R., C. R. Acad. Sci. Paris **186** (1928) 428.

hängt, findet man bei grossen Konzentrationen eine Proportionalität mit der Wurzel aus der Lichtintensität. Ausserdem tritt bei grossen Konzentrationen eine starke Temperaturabhängigkeit auf: $A \cong k e^{-Q/RT}$ $Q \cong 7{\cdot}4$ kcal.

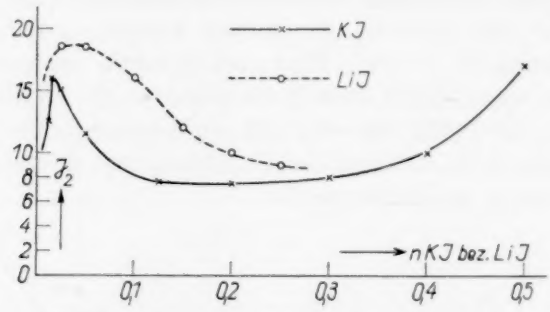


Fig. 5. Messung mit Uranylnitrat 0·025 mol.

Uranylnitrat zeigt das Maximum in der Konzentrationsabhängigkeit deutlicher als das Sulfat mit Säurezusatz. Hier wurde ausser mit KJ noch mit LiJ gemessen, wobei die Unregelmässigkeit noch ausgeprägter hervortritt (Fig. 5).

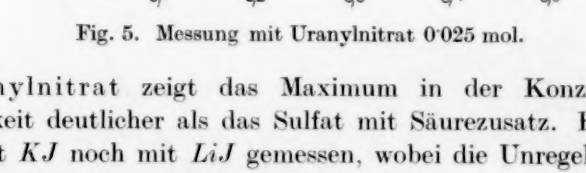


Fig. 6. Messung mit Fluoresceinnatrium.

Fluoresceinnatrium (Uranin): Fig. 6. In die Figur ist der Jodbildungsverlauf gestrichelt eingezeichnet, der sich aus den Auslöschungsmessungen von Müller, Jette und West[1]) ergibt. Die

[1]) Müller, Jette und West, loc. cit.

Übereinstimmung ist recht gut. Die Gestalt der Kurven ist allerdings etwas verschieden, was vielleicht durch systematische Messfehler erklärt werden kann, denn besonders bei kleineren Konzentrationen war die Jodbestimmung bei den gefärbten Lösungen mit Stärke als Indikator nicht sehr genau.

Rhodamin („Säure Rhodamin", Marke „Höchst" Agfa). Hier wurde, um die Schwierigkeiten der Titration der stark rotgefärbten Lösungen zu verringern, der Endpunkt der Titration mit Hilfe der depolarisierenden Wirkung des freien Jods bestimmt[1]). Die Lebensdauer der Fluorescenz des Rhodamins ist noch kürzer als die des Fluoresceins, dementsprechend setzt die Jodbildung erst bei grösseren Konzentrationen ein. Durch Überlagerung des sekundären Effektes ergibt sich hier bei Belichtung mit weissem Licht eine Abhängigkeit der Jodausbeute von der Jodidkonzentration, die nicht den charakteristischen Verlauf hat (Fig. 7). Da das freie Jod aber im rotgelben nicht absorbiert, konnte seine autokatalytische Wirkung durch Zwischenschalten eines Rotfilters (Lifa-Filter Nr. 396, durchlässig für $\lambda > 5600$ Å) ausgeschaltet werden. Es ergibt sich dann eine Kurve, die wieder einen ähnlichen Verlauf wie bei den anderen Substanzen zeigt (Fig. 8). (Für Rhodamin *B*, mit Rhodaminsäure nicht ganz identisch, ergibt sich nach den Auslöschungsmessungen von Wawilow[2]) eine Halbwertskonzentration von 0·12 norm.)

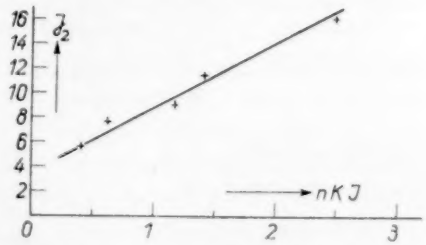


Fig. 7. Messung mit Rhodamin $5 \cdot 10^{-6}$ g/cm³. Belichtung ohne Filter.

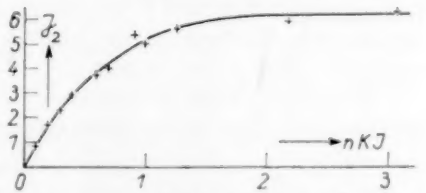


Fig. 8. Messung mit Rhodamin $5 \cdot 10^{-6}$ g/cm³. Belichtung mit Rotfilter.

Zur weiteren Klärung der photochemischen Seite des Auslöschungsprozesses wurde die Quantenausbeute der Jodbildungsreaktion untersucht. Mit Quantenausbeute ist die Zahl der Jodatome gemeint, die von einem im Farbstoff absorbierten Quant ge-

[1]) Foulk, C. W. und Bawden, U. A. T., J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 2046.
[2]) Wawilow, loc. cit.

bildet werden. Die Messung wurde mit einer Quecksilberlampe ausgeführt, deren Licht mit einem mit Benzol gefüllten Quarzprisma spektral zerlegt wurde. Die Lösungen wurden mit einer aus dem Spektrum ausgeblendeten Wellenlänge belichtet und die gebildete Jodmenge gemessen. Die absorbierte Energie wurde mit einem Thermoelement von KIPP und ZONEN bestimmt. Das Thermoelement wurde mit einer HEFNER-Lampe unter Benutzung der Messung von GERLACH[1]) geeicht. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse dieser Messungen.

Fluorescenzsubstanz	KJ-Konzentration	Wellenlänge in Å	Quantenausbeute	
Uranylsulfat	0·02 norm.	4358	0·57	
0·025 molar		4060	0·32	
0·013 norm. H_2SO_4		3660	0·70	
Fluoresceinnatrium	0·4 „	4358	0·93	
		4060	0·10	
0·00003 molar		3660	$<$ 0·1	
Rhodamin	0·5 „	5780	0·50 0·91	umgerechnet auf Sättigungskonzentration nach Fig. 8
$5 \cdot 10^{-6}$ g/cm³		5410	0·43 0·79	
Chininbisulfat	0·1 „	3660	$<$ 0·1	
0·0013 molar				

Wenn die Wellenlängen in der Nähe der langwelligen Absorptionsmaxima der Fluorescenzstoffe liegen, sind die Ausbeuten alle von der Grössenordnung Eins. Sie sind also, wie nach den Ausführungen auf S. 313 zu erwarten war, viel grösser als bei der photochemischen Jodbildung aus wässerigen, sauerstofffreien Jodidlösungen im ultravioletten Licht[2]) nach Gleichung (I) (S. 312). Die Messungen scheinen darauf hinzudeuten, dass aus je zwei nach Gleichung (II) gebildeten HJ-Molekülen unter Mitwirkung des Sauerstoffes ein J_2-Molekül entsteht. Man hätte sich dann vorzustellen, dass von einem Sauerstoffgehalt in der Lösung ab, wie er dem Knick auf Fig. 1 (S. 314) entspricht, die Sauerstoffkonzentration hinreichend ist, dass fast jedes HJ-Molekül vor seiner Dissoziation in Ionen mit Sauerstoff reagieren kann. Der weitere langsame Anstieg der Jodausbeute bei Erhöhung des Sauerstoffdruckes über diesen Wert (0·1 Atm.) wäre dann auf eine Sekundärreaktion zu schieben.

[1]) GERLACH, W., Physik. Z. **14** (1913) 577. [2]) BUTKOW, K., Z. Physik **62** (1930) 74.

Eine Beteiligung des Sauerstoffes am eigentlichen Auslöschungsprozess kann jedenfalls nicht angenommen werden. Die Auslöschung der Fluorescenz durch Jodionen ist, wie Versuche zeigten, vom Sauerstoffgehalt der Lösung unabhängig. Auch kann eine mit der Jodauslöschung vergleichbare Einwirkung des Sauerstoffes auf die Fluorescenzhelligkeit der hier untersuchten Stoffe nicht festgestellt werden.

Der hier studierte Prozess der sensibilisierten Photoxydation von Jodidlösungen ist also von einer ganz anderen Art als die in der letzten Zeit von KAUTSKY behandelten Prozesse, bei denen die Sauerstoff moleküle, durch Stoss mit einem angeregten fluorescenzfähigen Molekül aktiviert, als Energieüberträger wirken.

Es ist anzunehmen, dass auch bei der durch Eosin sensibilisierten Photoxydation von Jodidlösungen, die STRAUB[1]) näher untersucht hat, der oben beschriebene Prozess vorliegt. STRAUB hatte die Jodbildung durch eine Aktivierung des Sauerstoffes und eine Bildung von Eosinperoxyd zu erklären versucht. Es scheinen hier mehrere Prozesse nebeneinander zu verlaufen: 1. Jodbildung in gleicher Weise wie durch Sensibilisierung mit den hier untersuchten Fluorescenzstoffen. 2. Bildung von Eosinperoxyd (das auf andere Weise nachgewiesen wurde). 3. Bleichen des Eosins. Die Verhältnisse sind beim Eosin vielleicht deshalb so verwickelt, weil durch Vorhandensein von *Br* im Farbstoffmolekül selbst intramolekulare Auslöschung eintreten könnte.

Bei kürzeren Wellen (siehe Tabelle) sinkt die Quantenausbeute ab, und es sieht nach den Messungen mit Uranylsulfat so aus, als ob die Ausbeute wieder ansteigt, wenn die Wellenlänge in die Nähe der kurzwelligen Absorption rückt. Da die Quantenausbeute der Fluorescenz nach den Messungen von WAWILOW[2]) wellenlängenunabhängig zu sein scheint, muss die hier gefundene Abhängigkeit wohl dem Auslöschungsprozess selbst zugeschrieben werden. Es sei erwähnt, dass für den Polarisationsgrad der Fluorescenz in zähflüssigen Lösungen eine ähnliche Abhängigkeit von der Wellenlänge wie hier für die Quantenausbeute beobachtet wurde[3]).

Auf der Tabelle ist für Chininbisulfat eine obere Grenze für die Quantenausbeute angegeben. Wahrscheinlich wird diese Grenze aber lange nicht erreicht, da auch bei halbstündiger Belichtung einer

[1]) STRAUB, loc. cit. [2]) WAWILOW, siehe z. B. Handb. d. Physik. GEIGER-SCHEEL, 2. Aufl. Bd. XXIII (1), Artikel PRINGSHEIM, S. 261. [3]) GRISEBACH, L., Naturwiss. **22** (1934) 633.

0·0013 mol. Lösung (mit 0·05 norm. KJ) mit dem Kohlebogen keine Jodbildung nachzuweisen war, obwohl die Fluorescenz durch die zugesetzte Jodidmenge schon vollkommen ausgelöscht war. Es ist möglich, dass der Grund für dieses Versagen in der kurzen Wellenlänge der Fluorescenzstrahlung des Chininbisulfats liegt. Vielleicht entsteht der Jodwasserstoff in einem stark schwingenden Zustand, von dem aus die Dissoziation in Ionen sehr schnell erfolgt, oder die Anregungsenergie reicht sogar unter Benutzung von Schwingungsenergie dazu aus, beim Stoss zweiter Art freie Jodatome zu bilden. Die kleine Ausbeute an J_2 wäre dann wieder durch die Rückreaktion zu erklären.

Bei grösseren Jodidkonzentrationen in sauren Lösungen hat dagegen Pinnow[1]) eine Verstärkungswirkung des Chininbisulfats auf die Photoxydation des Jodids gefunden.

Die hier besprochenen Versuche behandeln nur den Auslöschungsprozess durch Jodionen. Es liegt nahe, die Auslöschung der Fluorescenz durch Chlor- und Bromionen ganz entsprechend durch die Bildung von Chlor- und Bromwasserstoff zu deuten. Die für die Einleitung der der Gleichung (I) entsprechenden Prozesse erforderlichen Energien steigen in der Reihenfolge J, Br, Cl stark an, in derselben Reihe nehmen aber auch die Dissoziationsarbeiten der Halogenwasserstoffe zu, so dass sich die für die Reaktionen entsprechend Gleichung (II) notwendigen Energien nicht so stark unterscheiden.

Immerhin ist es verständlich, dass Br^- und Cl^- um so schwächer im Verhältnis zu J^- auslöschen, je langwelliger die Fluorescenzstrahlung ist. So zeigten z. B. die Messungen von Müller, Jette und West ein Verhältnis der Halbwertskonzentrationen $J^-:Br^-:Cl^-$ bei Chininbisulfat von 1:1·4:3·9 und bei Fluorescein von $1:20:\infty$.

Die vorliegende Arbeit wurde von April bis Oktober 1934 im Institut für theoretische Physik der Universität Kopenhagen ausgeführt. Herrn Prof. Dr. J. Franck habe ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine stete Förderung bei deren Durchführung herzlichst zu danken. Herrn Prof. Dr. N. Bohr möchte ich für die Aufnahme im Institut und das mir entgegengebrachte Interesse meinen wärmsten Dank aussprechen.

[1]) Pinnow, Ber. dtsch. chem. Ges. **34** (1901) 2528.